

N^o D'ORDRE :

37

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean ALLARD

INGÉNIEUR CHIMISTE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'AUTOXYDATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **novembre 1933** devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. DUPONT, professeur.

Examineurs... { DAURE, professeur.

KIRRMANN, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESEUR

6, Place Saint-Christoly

1933

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen.....</i>	DUPONT.....	Chimie industrielle.
<i>Doyens</i>	PADÉ.....	Recteur de l'Académie de Dijon.
<i>honoraires...</i>	PICART.....	Astronomie.
	BÉNARD.	
	VÈZES.	
<i>Professeurs</i>	VIGOUROUX.	
<i>honoraires...</i>	SAUVAGEAU.	
	BOUNHIOL.	
	DEVAUX.	
	RICHARD.	
	PICART.....	Astronomie.
	GUINCHANT.	Physique générale.
	DUPONT.....	Chimie industrielle.
	CHAINE.....	Anatomie comparée et Embryogénie.
	TROUSSET.	Mécanique rationnelle.
	MERCIER.....	Physique expérimentale.
	DAGUIN.....	Géologie et Minéralogie.
<i>Professeurs...</i>	DAURE.....	Physique.
	KIRRMANN..	Chimie minérale et Chimie physique.
	FEYTAUD....	Zoologie et Physiologie animale.
	DANGEARD ..	Botanique.
	GENEVOIS...	Physiologie végétale et chimie biologique.
	TRUCHET....	Chimie organique.
	MILLOUX....	Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.
<i>Maître de conf. honoré.</i>	MANVILLE.	
<i>Maîtres de conférences.</i>	AVEL.....	Zoologie.
	GARD.....	Botanique.
	BRUS.....	Chimie.
<i>Maître de conf. adjoint</i>	ARRIVAUT.	
<i>Secrétaire...</i>	ARTIGUELONG.	



A MON PERE

A MA MERE

A TOUS LES MIENS





Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

MONSIEUR GEORGES DUPONT

*Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Professeur de Chimie industrielle,
Directeur de l'Institut du Pin,
Chevalier de la Légion d'honneur,*

Hommage de respectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'autoxydation.

INTRODUCTION

- — — — -

Parmi tant de phénomènes dont l'étude s'offre à l'activité du chimiste, les phénomènes d'oxydation sont, sans doute, les plus importants. En particulier, l'oxydation directe par l'oxygène de l'air, que l'on rencontre aussi bien dans le règne minéral que dans le monde vivant, présente un intérêt considérable. Aussi, nombreux sont les chercheurs qui se sont attachés à son étude. Cependant, beaucoup de points, comme par exemple le mécanisme de cette oxydation, restent encore assez obscurs.

Les premiers chimistes qui étudièrent ce phénomène, Schonbein ⁽¹⁾ et un peu plus tard Berthelot ⁽²⁾, eurent leur attention attirée par le fait que l'oxygène fixé sur un corps organique se trouve dans un état actif, se manifestant par des réactions caractéristiques (décoloration de la solution de sulfate d'indigo, libération de l'iode des iodures, etc.), réactions qui ne se produisent pas avec l'oxygène libre.

Cette formation de peroxyde paraît être la caractéristique de ce phénomène que l'on a désigné sous le nom d'*autoxydation*. L'autoxydation a été parfaitement définie, par MM. Moureu et Dufraisse ⁽³⁾, comme étant la partie du phénomène de

(1) Schonbein, *J. Prakt. Chem.*, 74, 328 (1858).

(2) Berthelot, *Ann. Chim.* (3), 58, 426.

(3) Moureu et Dufraisse, II^e Congrès de chimie Solvay, p. 526 (1925).

l'oxydation par l'oxygène libre où interviennent les peroxydes, c'est-à-dire celle où l'on peut déceler la présence d'oxygène dit actif.

La plupart des auteurs sont d'accord avec Engler ⁽¹⁾ pour admettre que l'oxygène se fixe par molécules entières sur le corps autoxydable A, en donnant un peroxyde AO_2 qui cède ensuite son oxygène, soit au même corps A, soit à un accepteur d'oxygène B non autoxydable par lui-même. Ils paraissent envisager comme un cas assez exceptionnel celui où le produit d'oxydation joue le rôle de catalyseur vis-à-vis de l'oxydation, c'est-à-dire le cas où la vitesse d'oxydation croît en fonction de l'oxygène absorbé. Ils ne signalent guère ce phénomène que dans le cas de l'autoxydation des paraffines, du chloral et de l'huile de lin. Cependant MM. Dupont et Crouzet ⁽²⁾, étudiant l'oxydation des pinènes, ont constaté une autocatalyse très nette et un peu plus tard, MM. Dupont et Lévy ⁽³⁾ ont remarqué que l'oxydation de l'acide abiétique présentait également le phénomène d'autocatalyse et en ont fait une étude précise.

Il nous a semblé intéressant de chercher à voir si cette autocatalyse ne se produisait pas dans la plupart des autoxydations, et si elle ne permettait pas d'élaborer une théorie plus simple de l'action prooxygène et de l'action antioxygène capable d'expliquer beaucoup de faits restés encore assez obscurs.

C'est là l'objet des trois premiers chapitres de ce travail. Dans le quatrième chapitre nous avons examiné l'état de nos connaissances sur les produits d'oxydation par l'oxygène de quelques corps organiques. La considération des produits d'oxydation du pinène nous a amené à étudier dans un cinquième chapitre l'action d'un oxydant peu connu, l'oxyde

(1) Engler. *Ber.*, 33, 1090 (1900).

(2) Dupont et Crouzet. *Sur l'autoxydation des constituants des essences de térébenthine*. C. R. IX^e Congrès chim. ind. (1930).

(3) Dupont et Lévy. *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 60 (1930).

sélénieux qui, dans beaucoup de cas, paraît se comporter comme l'oxygène.

Nous adopterons donc le plan suivant :

CHAPITRE I. — *L'autocatalyse dans l'autoxydation.*

CHAPITRE II. — *La catalyse prooxygène.*

CHAPITRE III. — *L'action antioxygène.*

CHAPITRE IV. — *Les produits de l'autoxydation.*

CHAPITRE V. — *Les oxydations par l'oxyde sélénieux.*

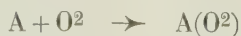
CHAPITRE PREMIER

L'AUTOCATALYSE DANS L'AUTOXYDATION

Les autoxydations ont été étudiées par une foule de chercheurs, aussi bien au point de vue du mécanisme de la réaction qu'au point de vue des produits d'oxydation obtenus. Cependant, les phénomènes autocatalytiques dans lesquels les produits d'oxydation jouent un rôle essentiel dans la marche de la réaction ont été assez peu étudiés. Signalée par quelques auteurs, leur étude cinétique n'a été abordée, à notre connaissance, que par MM. Dupont et Lévy⁽¹⁾, dans le cas de l'acide abiétique.

Le mécanisme de l'autoxydation le plus généralement adopté et qui a été décrit par MM. Moureu et Dufraisse dans le remarquable mémoire qu'ils ont présenté au deuxième Conseil de chimie Solvay, peut être résumé de la façon suivante .

Dans une première phase, le corps autoxydable A fixe une molécule d'oxygène O² pour former un peroxyde instable A(O²)⁽²⁾



Dans une deuxième phase ce peroxyde A(O²) se détruit en oxydant le corps A en excès. C'est le cas de l'autoxydation d'un corps A seul.



(1) Dupont et Lévy, *loc. cit.*

(2) Comme Moureu, nous mettons entre parenthèses dans les formules l'oxygène actif ou les molécules activées.

Il peut agir aussi sur une autre espèce chimique B appelée accepteur d'oxygène et non autoxydable par elle-même.

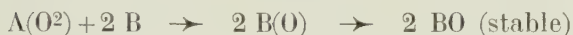


B est ainsi oxydé grâce à l'autoxydation préalable de A. On a ainsi une double réaction dite couplée.

MM. Moureu et Dufraisse envisagent aussi un troisième type d'évolution du peroxyde $A(O^2)$, c'est le cas où le corps B est capable de prendre à $A(O^2)$ tout son oxygène



ou :



M. Dupont, de son côté, a été conduit par la considération des vitesses d'oxydation de l'acide abiétique à admettre que l'un des produits de la réaction, un oxyde intermédiaire AO^x était l'agent autocatalyseur.

Pour l'acide abiétique, c'est un oxyde AO qui est susceptible, tout au moins lorsqu'il est sous une forme active, de fixer une molécule d'oxygène pour donner un peroxyde suivant la réaction :



Ce peroxyde réagit dans une deuxième phase sur deux nouvelles molécules de A pour donner :



Ces molécules interviennent à leur tour dans la réaction, au moins en partie, comme catalyseur, en sorte que la vitesse d'oxydation se trouve progressivement accélérée.

Etude de l'autoxydation de l'acide abiétique.

Nous rappellerons d'abord les résultats obtenus par MM. Dupont et Lévy avec l'acide abiétique, résultats qui sont le point de départ de notre travail.

L'acide α -abiétique, $C^{20}H^{30}O^2$, qui est un des constituants les mieux définis des résines, est un corps facilement oxydable à l'air. L'étude cinétique de son oxydation a été faite avec des solutions concentrées (35 p. 100) d'acide abiétique dans le xylène, solvant inoxydable par lui-même et qui n'intervient pas, ainsi que l'ont vérifié les auteurs, dans la réaction. L'acide abiétique a été préparé par isomérisation de la colophane par l'acide chlorhydrique et purifié par plusieurs cristallisations.

Deux méthodes de mesure ont été employées. La première consiste à mesurer la vitesse d'absorption de l'oxygène à volume constant en suivant les variations de pression. La deuxième consiste à mesurer la vitesse d'absorption à pression constante en suivant les variations de volume de l'oxygène.

1° OXYDATION A VOLUME CONSTANT. — L'appareil utilisé, assez semblable à celui de Moureu et Dufraisse, a été modifié pour permettre des mesures plus rigoureuses. Comme nous l'avons utilisé pour tous nos essais sans modification notable, nous en donnerons ici la description complète.

Il comporte une ampoule A (fig. 1) de 50 cm³ reliée à un manomètre à mercure BD. Une pince de Mohr E, placée sur le tube de caoutchouc, permet de maintenir le niveau de mercure constamment en B, dans l'intervalle des mesures.

Les tubes employés sont tous construits avec le même verre et parfaitement nettoyés avant leur emploi de façon à opérer pour chaque essai dans les conditions les plus identiques possible et en l'absence de catalyseurs.

Le produit à oxyder (5 cm³) est introduit dans l'ampoule, puis le vide fait dans l'appareil. On lave le tube avec un courant d'oxygène pur et sec en faisant le vide et en laissant rentrer le gaz plusieurs fois. Le tube est finalement fermé à la lampe en C.

On mesure la pression avec le manomètre à mercure BD,

en ramenant toujours le mercure au niveau B. La hauteur de mercure est mesurée au cathétomètre. La température est mesurée au dixième de degré et on ramène à chaque opération la pression à ce qu'elle serait à la température initiale. Les expériences sont d'ailleurs faites dans une cave, de façon

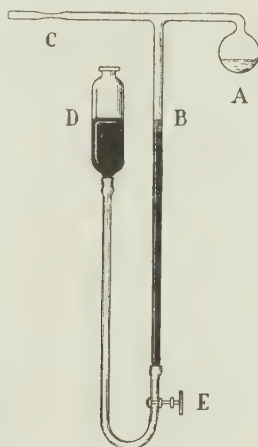


FIG. 4.

à maintenir la température aussi constante que possible et à éviter l'action de la lumière. Pour tenir compte du peu d'azote qui reste mélangé à l'oxygène et de la tension de vapeur du produit étudié, on déduit, de chaque pression corrigée, la pression finale du gaz restant après l'arrêt complet de la réaction. On a pu ainsi mesurer, avec une assez grande précision, la vitesse d'absorption de l'oxygène, en étudiant les variations de pression en fonction du temps.

Les résultats obtenus avec l'acide abiétique sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I

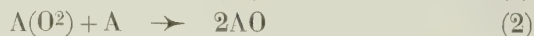
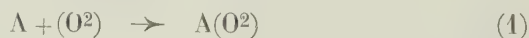
Oxydation de l'acide abiétique à volume constant.

Temps en minutes	$p_{20^{\circ}}$	$\frac{dp}{dt}$	$a = \frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$b = \frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
—	632,7	—	—	—
512	613,0	0,038	61×10^{-6}	—
1.372	573,4	0,046	78 —	$1,95 \times 10^{-6}$
1.908	542,5	0,057	102 —	1,36 —
3.187	431,7	0,087	179 —	1,25 —
4.302	327,1	0,094	248 —	0,98 —
4.562	300,2	0,101	321 —	1,01 —
4.778	279,1	0,097	335 —	0,98 —
5.645	202,4	0,088	375 —	0,93 —
6.050	171,8	0,080	443 —	0,98 —
6.200	160,6	0,075	452 —	0,97 —
7.232	97,8	0,061	472 —	0,94 —
8.568	50,9	0,035	472 —	0,85 —
9.088	38,8	0,023	512 —	0,87 —
10.541	15,5	0,016	590 —	0,97 —

p_{20} = pression propre de l'oxygène ramenée à 20°.
 p_m = pression moyenne de l'oxygène pendant l'intervalle dt .
 p_0 = pression initiale de l'oxygène.

On observe sur le tableau I que la vitesse d'absorption $\frac{dp}{dt}$, caractérisée par la vitesse de montée du mercure dans le manomètre, croît très nettement au début, atteint un maximum vers 4.500 minutes, puis décroît.

Si l'on envisage l'autoxydation à la manière de Moureu et Dufraisse suivant les deux réactions :



et si l'on applique la loi d'action de masse à la réaction (1), on a :

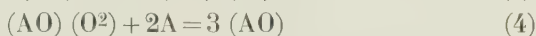
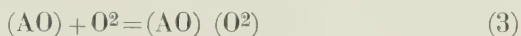
$$\frac{dp}{dt} = K \times C_{\Lambda} \times C_{\text{O}_2}$$

Comme A est toujours en gros excès puisque l'on n'étudie que le début de la réaction, on peut considérer la concentration Ca comme constante, d'où :

$$\frac{dp}{dt} = K C_{O_2} = K p$$

La vitesse d'absorption de l'oxygène est proportionnelle à la pression de l'oxygène; le rapport $a = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt}$ doit être constant. Or, on remarque sur le tableau 1 que cette valeur a croît constamment durant l'expérience.

Si, au contraire, on admet l'existence d'un peroxyde (AO) (O²), ou même plus généralement [A (O)]^x (O²)^y, le mécanisme de la réaction sera le suivant :



La loi d'action de masse appliquée ici nous donne :

$$\frac{dp}{dt} = K \times C_{AO} \times C_{O_2}$$

Si l'on admet que tout, ou, du moins, une proportion déterminée de l'oxyde AO produit dans la réaction (4) est susceptible de rentrer dans le cycle, et que cette réaction est très rapide par rapport à la première, la concentration C_{AO} est proportionnelle à la quantité d'oxygène absorbé depuis le début de la réaction, c'est-à-dire proportionnelle à la différence $p_0 - p$, entre la pression initiale et la pression actuelle de l'oxygène; on a donc :

$$\frac{dp}{dt} = K p (p_0 - p)$$

Dans ce cas c'est le rapport :

$$b = \frac{1}{p (p_0 - p)} \frac{dp}{dt}$$

qui doit être constant. C'est bien ce que l'on observe dans l'oxydation de l'acide abiétique. Le phénomène d'autocatalyse est donc particulièrement net.

On peut objecter que dans certaines réactions d'oxydation la vitesse d'oxydation est beaucoup plus grande à basse pression qu'à haute pression et que l'augmentation de la vitesse constatée était due à ce phénomène. Une étude faite sur plusieurs tubes, avec des pressions initiales différentes, a montré qu'il n'en était rien.

2° OXYDATION A PRESSION CONSTANTE. — L'oxydation de l'acide abiétique à pression constante présente plus de difficultés que l'oxydation à volume constant. D'abord, il est indis-

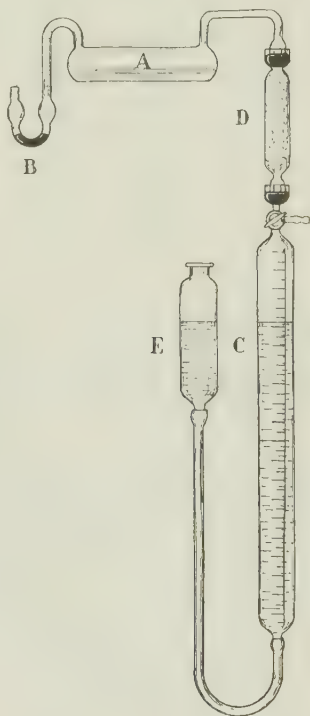


FIG. 2.

pensable d'éliminer de l'appareil le caoutchouc qui est très nettement antioxygène, ce qui rend difficile à utiliser le dispositif consistant à agiter le liquide en présence du gaz dans un réservoir en communication avec un tube flexible. Ensuite,

les corrections toujours importantes de température et de pression, portant sur la totalité du volume gazeux, donnent assez d'imprécision aux mesures.

L'étude de l'oxydation de l'acide abiétique à pression constante était cependant indispensable pour vérifier les résultats de l'oxydation à volume constant, pour suivre l'oxydation jusqu'à son terme et essayer de mettre en évidence le rôle catalytique de l'oxyde AO.

L'appareil utilisé est représenté par la figure 2. Le produit à oxyder est disposé dans le récipient A qui communique avec le gazomètre C, à l'aide d'un joint de mercure. Un tube B, fermé par une goutte de mercure, permet de chasser de temps en temps les gaz étrangers (l'azote en particulier) qui ont tendance à s'accumuler en A. Un tube dessécheur à potasse D est interposé entre le gazomètre et le tube A.

MM. Dupont et Lévy ont oxydé ainsi 30 cm³ de solution xylénique à 25 p. 100 d'acide abiétique. Les résultats qu'ils ont obtenus sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Oxydation de l'acide abiétique à pression constante.

Temps en heures	Volume absorbé en cm ³ (corrigé)	$\frac{dv}{dt}$ en cm ³ /heure	$\frac{1}{v} \times \frac{dv}{dt}$
119,5	10,0	$1,4 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$
168,3	43,9	11,7 —	4,2 —
198,3	96,6	29,0 —	4,1 —
240,0	167,0	31,0 —	2,0 —
263,5	207,0	29,0 —	1,5 —
294,0	255,6	24,4 —	1,0
368,5	358,6	23,5 —	fixation de O ₂ pour 570 cm ³
415,0	424,5	23,0 —	
503,0	500,6	14,4 —	
551,5	537,5	12,8 —	
623,0	574,3	8,5 —	
671,0	595,2	7,0 —	

Dans le cas de l'oxydation à pression constante, la loi d'action de masse fait prévoir une vitesse d'absorption :

$$\frac{dp}{dt} = KC_{(AO)} = K'v$$

v étant la quantité d'oxygène absorbé depuis le début.

La constance du rapport $\frac{1}{v} \frac{dv}{dt}$ n'est pas aussi nette que dans le cas de l'oxydation de l'acide abiétique à volume constant. On observe néanmoins un accroissement de la vitesse d'absorption dans la première partie de l'opération, et on remarque que la vitesse commence à décroître quand la quantité d'oxygène absorbé correspond à environ un atome par molécule d'acide abiétique. Ce dernier fait met bien en évidence la formation d'un oxyde intermédiaire AO qui catalyse la réaction.

L'ensemble des résultats obtenus à volume constant et à pression constante permet donc bien d'affirmer que l'acide abiétique présente un exemple très intéressant et très net d'autocatalyse.

Etude de l'autoxydation de divers composés organiques.

Nous avons cherché à préciser jusqu'à quel point le mécanisme d'autocatalyse, observé par M. Dupont, pour l'acide abiétique est général.

Pour cela, nous avons entrepris l'étude cinétique de l'autoxydation de divers corps signalés comme facilement oxydables à l'air; nous avons étudié l'oxydation des corps suivants:

Terpènes :

pinène, nopinène, carène, limonène, menthène,
phellandrene;

Aldéhydes :

aldéhyde benzoïque, furfurool, aldéhyde phénylacé-
tique, aldéhyde propionique, aldéhyde isobuty-
lique;

Acide à liaison éthylénique :

acide linoléique.

Tous ces composés furent obtenus à l'état de pureté le plus grand possible. Les terpènes obtenus par plusieurs distillations fractionnées à la colonne de 2 mètres furent, avant l'emploi, distillés sur du sodium, sous un vide de 1 à 3 mm.

Les aldéhydes furent également distillés dans le vide.

Les caractéristiques des terpènes étaient les suivantes :

Pinène :	$\alpha_j^{10\text{cm}} = -40^{\circ}35$	$n_D^{25} = 1,4604$	$d_{20} = 0,8580$
Nopinène :	$\alpha_j^{10\text{cm}} = -20^{\circ}08$	$n_D^{25} = 1,4785$	$d_{20} = 0,8720$
Carène :	$\alpha_j^{10\text{cm}} = +8^{\circ}95$	$n_D^{25} = 1,4750$	$d_{15} = 0,8668$
Limonène :	$\alpha_j^{10\text{cm}} = -107^{\circ}64$	$n_D^{15} = 1,4753$	$d_{15} = 0,8496$
Phellandrène :	$\alpha_j^{10\text{cm}} = +105^{\circ}20$	$n_D^{15} = 1,4757$	$d_{15} = 0,8430$
Menthène :	$\alpha_j^{10\text{cm}} = +3^{\circ}3$	$n_D^{20} = 1,4525$	$d_{20} = 0,8110$

1° OXYDATION A VOLUME CONSTANT. — Nous avons utilisé pour cette étude le même appareil (fig. 4) que M. Dupont pour l'acide abiétique, en prenant les mêmes précautions minutieuses pour éviter les actions antioxygènes ou prooxygènes.

Dans certains cas, pour les aldéhydes par exemple, qui sont extrêmement oxydables, nous avons distillé directement le produit dans l'ampoule de l'appareil, de façon à avoir des corps parfaitement exempts de produits d'oxydation et à nous placer ainsi exactement au début de la réaction d'autocatalyse. Pour cela nous avons soudé à l'ampoule A (fig. 3) un ballon à long col B permettant de distiller directement le produit dans l'ampoule A. Le ballon B étant rempli du liquide à étudier est fermé en C au chalumeau; puis, l'appareil étant relié en E à une pompe à vide donnant un vide de 1 à 2 millimètres, on distille doucement, de B en A, la quantité de produit nécessaire; puis on scelle le tube en D et on détache

le ballon B. L'ampoule A est remplie ensuite d'oxygène, comme précédemment, et le tube est scellé en E.

Nous avons rassemblé dans les tableaux III et IV les résul-

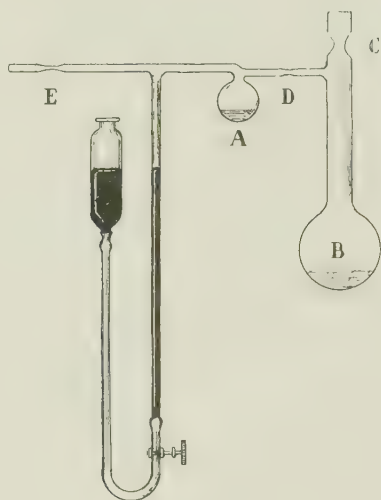


FIG. 3.

tats des oxydations à volume constant : pression, vitesse d'oxydation, ainsi que les rapports :

$$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt} \quad \text{et} \quad \frac{1}{p_m (p_o - p_m)} \frac{dp}{dt}$$

qui, comme nous l'avons vu précédemment, caractérisent les autoxydations simples et autocatalytiques.

Les pressions sont exprimées en millimètres de mercure, et les vitesses en mm./heure ou en mm./min.

TABLEAU III

Oxydation à volume constant du pinène.

Temps en heures	P_{13}''	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	741,0	—	—	—
439,25	640,0	0,65	$1,0 \times 10^{-3}$	$20,0 \times 10^{-6}$
326,50	498,0	0,85	1,6	9,6 —
422,50	405,5	0,96	2,4	8,3 —
494,50	331,5	1,03	3,2	8,8 —
614,50	198,9	1,10	5,2	10,9 —
638,75	170,4	1,18	9,0	16,3 —
662,75	141,3	1,20	11,7	20,0 —
686,50	115,5	1,18	15,8	25,8 —
710,25	89,5	1,09	22,3	32,4 —
758,75	54,7	0,72	39,1	81,5 —
813,00	53,7	0,01	—	—

TABLEAU IV

Oxydation à volume constant du nopinène.

Temps en heures	P_{17}''	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	767	—	—	—
118,49	755	0,40	$0,1 \times 10^{-3}$	$24,0 \times 10^{-6}$
279,45	720	0,22	0,3 —	11,0 —
521,31	634	0,36	0,5 —	6,3 —
780,13	536	0,38	0,7 —	4,0 —
1.481,24	265	0,39	1,1 —	3,1 —
2.000	60	—	—	—

TABLEAU V

Oxydation à volume constant du carène.

Temps en heures	p_{13^0}	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	749	—	—	—
14,50	729	1,38	$2,02 \times 10^{-3}$	202×10^{-6}
23,25	713	1,83	2,76 —	98 —
38,75	680	2,13	3,34 —	63 —
65,00	583	3,69	6,44 —	54 —
88,25	452	5,64	12,30 —	33 —
110,75	281	7,60	24,60 —	64 —
119,90	202	8,62	47,10 —	93 —
134,40	106	6,62	69,70 —	116 —
158,90	60	1,88	75,20 —	114 —
167,90	58	0,00	—	—

TABLEAU VI

Oxydation à volume constant du limonène.

Temps en heures	p_{18^0}	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	732	—	—	—
15,00	690	2,80	$4,2 \times 10^{-3}$	202×10^{-6}
24,00	644	5,10	8,2 —	127 —
37,50	570	5,48	9,8 —	100 —
63,75	435	5,15	11,4 —	49 —
72,25	394	4,82	13,3 —	41 —
87,50	323	4,65	13,3 —	40 —
96,25	283	4,57	18,1 —	42 —
111,25	214	4,60	23,3 —	48 —
134,00	112	4,28	38,2 —	67 —
142,75	78	3,95	89,7 —	140 —
157,50	58	1,35	79,3 —	120 —
166,75	53	0,54	134,0 —	198 —
173,75	51	0,08	—	—

TABLEAU VII

Oxydation à volume constant du menthène.

Temps en heures	p_{15^0}	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	729	—	—	—
203,30	715	0,069	$0,09 \times 10^{-3}$	$12,0 \times 10^{-6}$
249,80	711	0,086	0,12 —	7,5 —
470,90	662	0,221	0,33 —	7,7 —
639,15	589	0,434	0,72 —	6,9 —
946,65	331	0,840	1,94 —	7,2 —
1.550,90	28	0,502	3,33 —	6,1 —

TABLEAU VIII

Oxydation à volume constant de l'acide linoléique.

Temps en heures	p_{18^0}	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	752	—	—	—
6,75	736	2,37	$3,5 \times 10^{-3}$	437×10^{-6}
20,25	638	7,25	11,6 —	179 —
46,50	379	9,88	22,3 —	91 —
53,00	305	8,70	31,5 —	77 —
70,25	199	6,95	37,3 —	75 —
79,00	153	5,26	48,0 —	83 —
94,00	98	3,66	61,9 —	99 —
117,75	67	1,28	77,6 —	116 —
126,50	66	0,17	—	—

TABLEAU IX

Oxydation à volume constant de l'aldéhyde benzoïque.

Temps en minutes	p_{20^0}	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	738	—	—	—
6	679	600	0,92	$30,0 \times 10^{-3}$
10	643	540	0,90	11,0 —
20	568	450	0,83	6,2 —
30	500	408	0,86	4,2 —
40	437	378	0,92	3,4 —
80	276	240	0,86	2,3 —
250	73	71	0,63	1,1 —

TABLEAU X

Oxydation à volume constant du furfurol.

Temps en heures	p_{17^0}	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	740	—	—	—
16,66	660	4,80	$8,9 \times 10^{-3}$	220×10^{-6}
25,16	598	7,30	15,6 —	140 —
40,49	506	6,00	15,6 —	81 —
49,49	405	4,56	14,1 —	55 —
88,57	346	3,04	12,5 —	37 —
145,30	264	1,44	10,0 —	23 —
184,46	226	0,97	11,7 —	23 —
418,86	172	0,23	6,2 —	11 —

TABLEAU XI

Oxydation à volume constant de l'aldéhyde isobutylique.

Temps en minutes	p_{15^0}	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	654.	—	—	—
3	625	348	0,70	46×10^{-3}
9	583	634	1,36	27 —
12	542	846	1,93	24 —
15	496	918	2,42	18 —
18	456	799	2,37	13 —
21	416	799	2,90	12 —
26	360	672	2,71	10 —
30	323	552	2,75	8 —
40	265	348	2,26	6 —
64	204	152	1,62	3 —
93	173	64	1,33	2 —
354	140	7	0,47	1 —

TABLEAU XII

Oxydation à volume constant de l'aldéhyde propionique.

Temps en minutes	p_{15^0}	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	763	—	—	—
6	754	90	0,13	$27,4 \times 10^{-3}$
10	740	210	0,33	20,9 —
15	716	288	0,46	13,1 —
20	688	335	0,55	9,4 —
25	653	420	0,73	7,9 —
30	616	444	0,83	6,4 —
40	534	492	1,03	5,4 —
50	466	408	1,02	3,9 —
62	408	290	0,86	2,6 —
70	381	203	0,69	1,8 —
84	347	146	0,55	1,3 —
500	100	—	—	—

TABLEAU XIII

Oxydation à volume constant de l'aldéhyde phénylacétique.

Temps en heures	p_{17^0}	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$\frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	746	—	—	—
3,25	745	9,5	13×10^{-3}	813×10^{-6}
7,07	662	13,9	20 —	350 —
22,45	533	8,5	14 —	96 —
34,15	503	3,3	6 —	28 —
46,15	465	2,5	5 —	19 —
55,23	448	1,8	4 —	13 —
116,80	362	—	—	—

Les essais dont nous venons de donner ci-dessus les résultats ont été répétés plusieurs fois pour avoir la certitude que la marche de l'oxydation n'avait pas été contrariée par des causes fortuites. Les divers essais qui ont demandé une exécution méticuleuse (nettoyage parfait des tubes, filtration de l'oxygène pour éviter tout entraînement de poussières anti-oxygènes, particules de caoutchouc, par exemple, etc.) ont tous donné des courbes de même allure et des résultats sensiblement identiques. Les courbes des figures 4 et 5 sur lesquelles on a porté en abscisses les temps, et en ordonnées les vitesses $\frac{dp}{dt}$, donnent une représentation graphique très nette des résultats des tableaux III à XIII.

On remarque immédiatement que tous les corps étudiés, exception faite cependant pour l'aldéhyde benzoïque, ont une vitesse d'oxydation ainsi qu'un rapport

$$a = \frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$$

croissant au début de la réaction. Nous avons montré précédemment que dans le cas d'une autoxydation simple, la vitesse d'oxydation ne pouvait que décroître en même temps

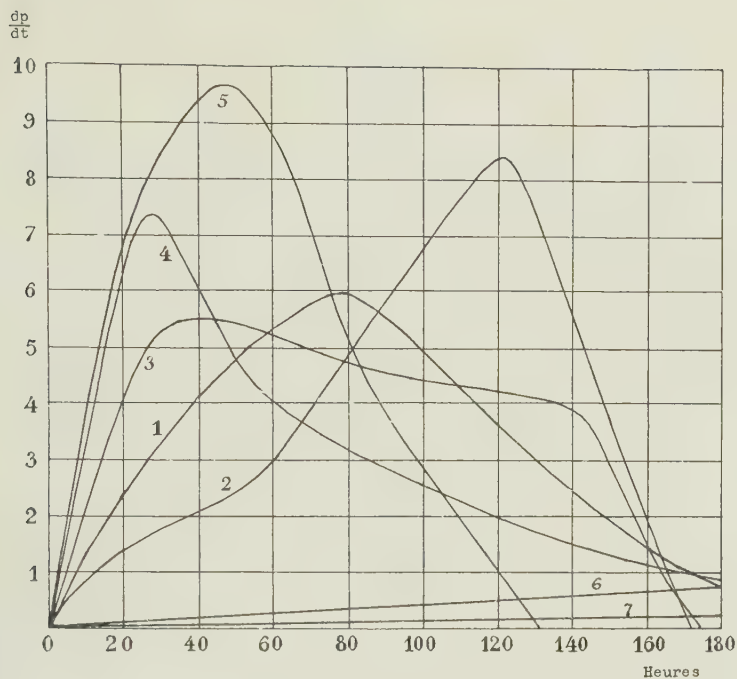


FIG. 4.

1. Acide abiétique. — 2. Carène. — 3. Limonène. — 4. Furfurol.
5. Acide linoléique. — 6. Pinène. — 7. Nopinène.

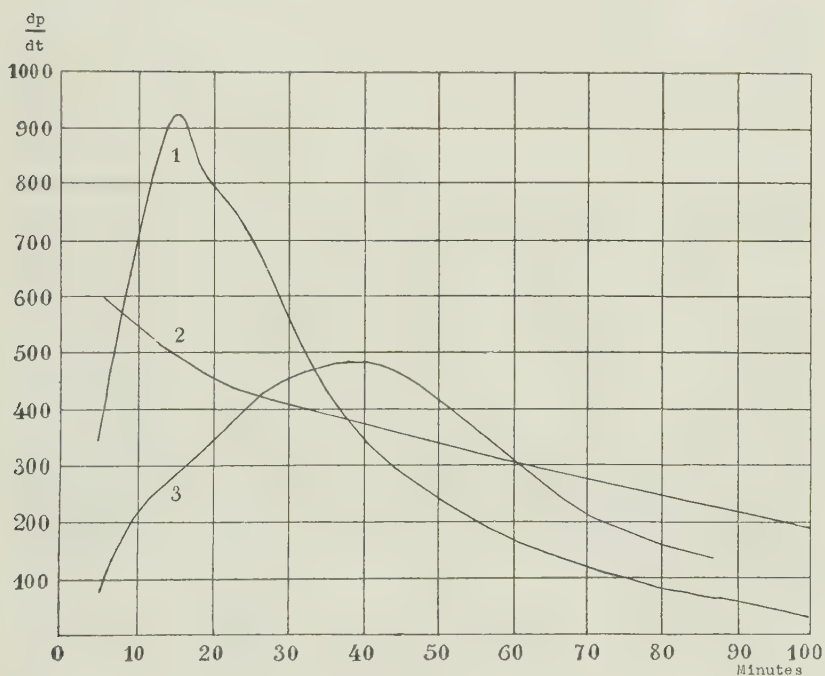


FIG. 5.

1. Aldéhyde isobutylique. — 2. Aldéhyde benzoïque. — 3. Aldéhyde propionique.

que la pression suivant la formule $\frac{dp}{dt} = Kp$ et que le rapport a était constant.

Au contraire, pour une autocatalyse, nous avons vu que la vitesse croissait en fonction de l'oxygène absorbé et par suite en fonction du temps, ainsi que le rapport a .

Comme les essais ont tous été faits à la température bien constante, il n'y a pas lieu d'admettre que cet accroissement de vitesse est dû à l'échauffement produit par la réaction.

On peut donc affirmer qu'il y a *autocatalyse*.

L'autocatalyse est très nette pour les terpènes et l'acide linoléique. Pour les aldéhydes, au contraire, la phase autocatalytique est très courte. Une première étude ⁽¹⁾ de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et du furfurol nous avait même fait croire que les aldéhydes ne s'oxydent pas par ce mécanisme. En effet, nos mesures étaient faites avec une approximation de $\frac{1}{2}$ millimètre pour les pressions et de une demi-minute pour les temps. L'absorption d'oxygène étant plus rapide au début de la réaction qu'à la fin les mesures avaient beaucoup moins de précision dans la période autocatalytique. De plus, il est très difficile d'avoir des produits absolument exempts de produits d'oxydation, les aldéhydes s'oxydant pendant le remplissage du tube. Une étude plus approfondie de l'oxydation des aldéhydes faite avec plus de précision dans les mesures et en distillant directement le produit dans le tube nous a montré que cette oxydation était, elle aussi, autocatalytique. Le phénomène est particulièrement net avec l'aldéhyde isobutylique et l'aldéhyde propionique. Ces corps s'oxydant avec une vitesse très grande (l'aldéhyde isobutylique s'oxyde 4.000 fois plus vite que le pinène), on pourrait craindre que l'augmentation de vitesse soit due à la quantité de chaleur produite par la réaction, quantité de chaleur longue à

(1) Dupont et Allard. *L'autoxydation et l'action antioxygène*. XI^e Congrès de Chimie ind., 1932.

se dissiper dans l'atmosphère environnant le tube. Nous avons, pour contrôler cette hypothèse, plongé le tube dans de la glace fondante, de façon à maintenir une température constante du produit et du gaz. Les vitesses d'oxydation sont fortement diminuées ($1/3$), mais on observe toujours très nettement une phase autocatalytique.

Anomalies. — On constate cependant pour la plupart des corps étudiés que, bien qu'il y ait autocatalyse, le rapport :

$$b = \frac{1}{p_m (p_o - p_m)}$$

n'est pas constant comme le prévoit la théorie. Seul le menthène semble donner une vérification aussi nette que celle donnée par l'acide abiétique. On remarque qu'en général ce rapport décroît d'une façon régulière.

Nous avons recherché les causes de ces anomalies.

Si l'on considère les deux équations :



on aperçoit immédiatement deux causes de retard dans l'oxydation :

1° la forme (AO) active de l'oxyde intermédiaire peut être instable et évoluer vers une forme stable qui ne joue plus de rôle catalytique dans l'oxydation;

2° La réaction (2), que nous avons supposée très rapide par rapport à la réaction (1) par suite de l'état très activé du peroxyde (AO) (O²), peut ne pas être instantanée (1) et intervenir dans la réaction.

Pour vérifier le premier point, nous avons lancé une oxydation, puis nous l'avons arrêtée pendant quelques heures en faisant le vide sur le produit à oxyder. Nous avons ensuite rétabli l'arrivée d'oxygène, et mesuré de nouveau les vitesses

(1) On peut supposer aussi qu'il se forme un peroxyde stable à côté du peroxyde instable (AO) (O²).

d'absorption. Si l'oxyde primaire est désactivé pendant l'arrêt nous devons observer dans la deuxième phase de l'oxydation des vitesses plus faibles que dans la première. C'est effectivement ce que nous avons constaté.

Voici par exemple, réunis dans le tableau XIV, les résultats obtenus avec le carène. Cet essai a été effectué à pression constante sur 2 cm³ de carène.

TABLEAU XIV

Temps en heures	Volume d'oxygène absorbé en cm ³	$\frac{dv}{dt}$ en cm ³ /heure
0	0	—
17,25	0,8	0,046
65,75	3,2	0,150
83,25	7,4	0,136
113,00	12,4	0,206
137,00	18,4	0,230
Arrêt de l'oxydation : 13 h. 40		
150,00	18,4	—
175,45	22,4	0,101
198,00	27,4	0,245
Arrêt de l'oxydation : 39 h. 30		
238,40	27,4	—
261,90	29,4	0,090
310,00	38,4	0,179

On observe sur ce tableau que la vitesse d'absorption de l'oxygène, lorsqu'on remet en marche l'oxydation, est bien inférieure à la vitesse précédente et qu'elle s'accroît de nouveau progressivement. On voit également que la vitesse au départ est d'autant plus faible que le temps d'arrêt est plus long.

Pour vérifier le second point il fallait montrer qu'il y avait accumulation des peroxydes dans le produit à oxyder et que la quantité de peroxydes augmentait au fur et à mesure que la réaction se poursuivait.

Nous avons pour cela dosé les peroxydes formés dans l'oxydation à pression constante à l'agitateur de 30 cm³ de pinène catalysés par 0 gr. 48 d'abiétate de cobalt. Nous avons été obligés d'employer un catalyseur, car, sans catalyseur les vitesses d'oxydation sont trop faibles et par suite les quantités de peroxydes formés sont minimales et difficiles à doser. Nous montrerons d'ailleurs dans le chapitre II qu'une oxydation catalysée positivement par l'abiétate de cobalt peut être en tous points assimilée à une autocatalyse simple.

Nous avons dosé les peroxydes en faisant des prélèvements (1 cm³) à divers intervalles et en dosant l'iode mis en liberté dans une solution d'iodure de potassium placée à l'abri de l'air.

Voici les résultats obtenus :

TABEAU XV

Temps en minutes	Volume d'oxygène absorbé en cm ³	O actif du peroxyde
13	63,4	0,00
22	97,0	0,22
32	131,5	0,34
44	169,5	1,81
70	236,3	1,84

Ces résultats vérifient bien notre hypothèse. On peut donc affirmer qu'une des causes des anomalies signalées plus haut est l'accumulation des peroxydes. Il est fort probable que ces peroxydes sont des formes évoluées relativement stables des peroxydes primaires.

2° OXYDATIONS A PRESSION CONSTANTE. — Il nous a paru utile de vérifier les résultats obtenus précédemment en faisant quelques essais d'oxydation à pression constante.

L'appareil que nous avons utilisé pour les corps à oxydation lente est celui qui est représenté dans la figure 2. Pour

les corps s'oxydant rapidement et pour lesquels la vitesse de dissolution de l'oxygène serait inférieure à la vitesse d'absorption, nous avons utilisé un petit ballon placé sur un agitateur et relié à un gazomètre à oxygène par un tuyau souple disposé de façon à ce qu'aucune parcelle de caoutchouc ne vienne en contact avec le corps à oxyder.

Voici quelques résultats d'oxydation à pression constante:

TABLEAU XVI

Oxydation à pression constante du carène.

Temps en heures	Volume d'oxygène absorbé (corrigé) en cm ³	$\frac{dv}{dt}$ en cm ³ /heure	$\frac{1}{v}$ $\frac{dv}{dt}$
65,75	2,5	0,070	28 × 10 ⁻³
89,25	5,8	0,136	23 —
113,50	9,9	0,206	21 —
137,50	15,4	0,250	16 —
161,26	21,8	0,286	13 —
186,00	29,1	0,316	10 —
191,00	33,9	0,334	9 —

TABLEAU XVII

Oxydation à pression constante du limonène.

Temps en heures	Volume d'oxygène absorbé (corrigé) en cm ³	$\frac{dv}{dt}$ en cm ³ /heure
0	0	0,30
15,50	4,7	0,35
39,50	13,2	0,29
49,25	16,0	0,24
73,00	21,7	0,23
96,82	27,1	0,19
120,64	31,6	0,19
169,05	41,1	0,20
193,05	45,9	0,16
217,05	49,8	0,18
235,63	56,9	0,18
264,30	58,5	

TABEAU XVIII

Oxydation à pression constante de l'aldéhyde benzoïque.

Temps en minutes	Volume d'oxygène absorbé (corrigé) en cm ³	$\frac{dv}{dt}$ en cm ³ /heure
1	5,0	300
2	10,0	300
3	14,7	282
4	19,3	276
5	24,0	282
6	29,0	300
8	37,7	261
10	46,0	249
12	53,8	234
15	65,0	224
17	74,2	276
19	81,5	219
21	88,5	210
23	94,5	180
26	103,3	176
28	110,1	203
30	115,9	174
32	121,6	171
34	126,8	156
39	139,2	150
45	151,5	122
54	166,7	103

TABEAU XIX

Oxydation à pression constante de l'aldéhyde propionique.

Temps en minutes	Volume d'oxygène absorbé (corrigé) en cm ³	$\frac{dv}{dt}$ en cm ³ /heure
0	0	—
3	7,5	150
5	17,0	282
7	28,0	330
9	41,0	450
10	47,0	360
11	55,0	480
18	116,0	522
22	146,0	450
26	177,0	462
30	207,0	450

L'étude des tableaux XVI à XIX vient confirmer les résultats précédemment acquis par l'étude de l'oxydation à volume constant.

On observe au début de l'oxydation une phase autocatalytique plus ou moins voilée par les réactions secondaires. L'aldéhyde benzoïque paraît encore faire exception à la règle, cependant, si l'on compare les tableaux XVII et XVIII on voit que le limonène qui, à volume constant, a montré une autocatalyse très nette *a*, à pression constante, une phase autocatalytique très courte. Il est probable que cette phase est encore plus courte pour l'aldéhyde benzoïque et que l'imprécision des mesures ne permet pas de la discerner.

CHAPITRE II

LA CATALYSE PROOXYGENE

De nombreuses études ont mis en évidence l'existence de deux types de catalyseurs dans le cas de l'oxydation par l'oxygène libre :

1° Les catalyseurs positifs ou prooxygènes qui accroissent la vitesse d'oxydation;

2° Les catalyseurs négatifs ou antioxygènes qui réduisent cette même vitesse.

Moureu et Dufraisse ont montré la parenté certaine qui existe entre ces deux types de catalyseurs, puisque certains d'entre eux sont susceptibles de jouer l'un ou l'autre des deux rôles et même parfois de renverser leur action au cours d'une oxydation.

Nous étudierons, dans ce chapitre, la première catégorie de catalyseurs : les catalyseurs prooxygènes.

La catalyse prooxygène peut être réalisée de deux manières :

1° *Par les agents physiques.* — Si l'on augmente la concentration d'un système en molécules actives, on accélérera par là même les réactions. Cet effet pourra être obtenu par un apport d'énergie fournie soit par la lumière, soit par une élévation de température.

Nous n'étudierons pas ici ce genre de catalyse.

2° *Par les catalyseurs proprement dits.* — On peut dans cette catégorie envisager deux sortes de catalyseurs :

a) un catalyseur B, pas nécessairement oxydable, qui se combinera au corps autoxydable A pour donner une combi-

naison AB, plus active, qui formera un peroxyde qui oxydera à son tour une autre molécule du corps A, en régénérant le catalyseur B qui entrera de nouveau dans la réaction. Le catalyseur B pourra aussi, comme on le verra plus loin, se combiner non au corps autoxydable A, mais à son oxyde intermédiaire AO dans le cas de l'autocatalyse et jouer un rôle identique.

b) un catalyseur B oxydable qui se combinera avec O² pour former un peroxyde BO² qui cédera tout son oxygène au corps A pour entrer de nouveau dans la réaction. L'oxydation du glucose par l'oxygène libre en présence de sels de cérium, découverte par Job en 1898, est un exemple de ce type de catalyse.

Ces deux types de catalyseurs, nous les avons rencontrés au cours de notre étude sur l'oxydation de l'acide abiétique et des terpènes. Un exemple particulièrement net du premier type a été fourni par l'abiétate de cobalt, tandis que l'osmium colloïdal s'est classé dans le deuxième type. Nous avons étudié de près leur action, afin de bien en définir le mécanisme.

A. — *Recherche des catalyseurs prooxygènes.*

Cette recherche des catalyseurs prooxygènes a été entreprise par MM. Dupont et Lévy pour l'acide abiétique. Nous l'avons étendue aux terpènes et nous avons obtenu des résultats absolument analogues.

La vitesse d'absorption de l'oxygène étant par le fait de l'autocatalyse essentiellement variable, il ne suffit pas, ici, pour juger de l'action d'un catalyseur de mesurer la vitesse d'oxydation à un moment quelconque, mais il est nécessaire d'étudier une grande partie de la courbe d'oxydation ou encore observer, lorsqu'on opère à volume constant, l'influence du catalyseur sur la valeur du rapport :

$$b = \frac{1}{p_m (p_o - p_m)} \frac{dp}{dt}$$

Dans tous les essais effectués, on a comparé les résultats à ceux donnés par un tube témoin contenant le même produit sans catalyseur.

Les essais sur l'acide abiétique ont été effectués avec une solution à 40 p. 100 d'acide abiétique dans le xylène. On a étudié de préférence les abiétates métalliques qui se dissolvent aisément dans le xylène et agissent en milieu homogène, mais l'expérience a montré que les oxydes ou même les acétates jouent un rôle très semblable.

Les abiétates de nickel, de manganèse, de fer, ont une action prooxygène très nette, mais l'abiétate de cobalt s'est montré de beaucoup le catalyseur prooxygène le plus puissant. Le mercure métallique agit aussi comme prooxygène et ce fait est à signaler car des traces de mercure peuvent troubler une oxydation, si l'on ne prend grand soin d'éviter leur action.

Voici par exemple dans le tableau XX les résultats obtenus par action de ces catalyseurs sur l'acide abiétique :

TABLEAU XX

Catalyseurs	Proportion de catalyseurs (calculée en oxydes)	Valeur moyenne de $b = \frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
Témoin.....	—	31×10^{-6}
Abiétate de nickel.....	5 %	71 —
Abiétate de manganèse.....	5 %	68 — (début antioxygène)
Abiétate de fer.....	5 %	74 —
Abiétate de cobalt.....	4 %	160 —
Mercure (métal).....	5 %	166 —

Pour tous les terpènes que nous avons étudiés, les corps précédents sont tous de bons catalyseurs positifs, surtout l'abiétate de cobalt.

Un autre catalyseur, l'osmium colloïdal, accélère beaucoup

les vitesses d'oxydation des terpènes. Il a été employé par Wienhaus et Schumm ⁽¹⁾ pour préparer de la verbénone, à partir du pinène.

B. — *Etude cinétique de la catalyse prooxygène.*

I. — Catalyse par l'abiétate de cobalt.

L'abiétate de cobalt s'étant montré un catalyseur pro-oxygène très actif, nous avons entrepris une étude précise de son action. Nous avons surtout étudié cette action sur l'oxydation de l'acide abiétique qui avait donné l'exemple le plus simple d'autocatalyse.

PRÉPARATION DE L'ABIÉTATE DE COBALT. — L'abiétate de cobalt utilisé a été préparé par double décomposition entre une solution d'abiétate de soude et une solution de sulfate de cobalt. L'abiétate de cobalt formé a été extrait au xylène dans lequel il est très soluble. La solution xylénique a été filtrée et séchée. On l'a employée plus ou moins diluée pour réaliser facilement les diverses concentrations de catalyseur.

L'abiétate de cobalt préparé par action de l'oxyde CoO sur l'acide abiétique fondu s'est montré moins actif que le précédent, ce qui nous a fait rejeter son emploi.

ALLURE DE L'ACTION CATALYTIQUE.

1° *Acide abiétique.*

Dans le cas de l'acide abiétique, l'étude de l'allure de l'action catalytique a été faite par MM. Dupont et Lévy ⁽²⁾. Ils ont étudié l'oxydation à volume constant, dans dix fois son volume d'oxygène, d'une solution d'acide abiétique dans le xylène (concentration 35 g. 6 d'acide abiétique pour 100 cm³

(1) Wienhaus et Schumm. *Ann.* t. 439, p. 31.

(2) Dupont et Lévy. *Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 147 (1930).

de solution) catalysée par une quantité d'abiétate de cobalt correspondant à 1 p. 1.000 d'oxyde de cobalt.

Voici les résultats qu'ils ont obtenus, comparés à ceux fournis par un témoin.

TABLEAU XXI

Témoin.

Temps en minutes	$\frac{dp}{dt}$	$a = \frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$b = \frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
1.680	12×10^{-3}	49×10^{-6}	$2,1 \times 10^{-6}$
2.813	28 —	46 —	1,9 —
3.090	63 —	108 —	1,8 —
3.363	100 —	160 —	2,2 —
4.299	134 —	280 —	1,7 —
4.509	237 —	628 —	2,3 —
5.686	174 —	700 —	1,8 —
6.256	98 —	890 —	1,7 —
7.685	37 —	1.200 —	2,0 —
Moyenne.....			$1,95 \times 10^{-6}$

TABLEAU XXII

1 p. 1.000 de CoO combiné.

Temps en minutes	$\frac{dp}{dt}$	$a = \frac{1}{p_m} \frac{dp}{dt}$	$b = \frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
56	859×10^{-3}	$1,43 \times 10^{-3}$	62×10^{-6}
238	639 —	1,26 —	10,3 —
333	624 —	1,44 —	6,8 —
396	562 —	1,46 —	6,1 —
494	490 —	1,44 —	5,1 —
1.490	286 —	1,54 —	3,5 —
1.523	127 —	(2,60) —	5,9 —
1.860	7 —	(3,12) —	5,2 —
Moyennes.		$1,43 \times 10^{-3}$	$13,1 \times 10^{-6}$

Sur la figure 6 sont représentées les variations comparées des vitesses d'absorption $\frac{dp}{dt}$.

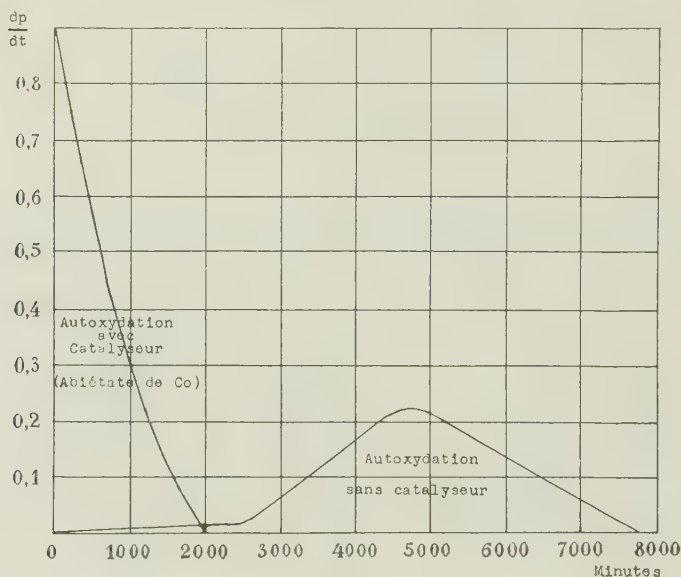


FIG. 6.

Nous voyons que l'allure de l'oxydation est tout à fait différente dans les deux cas. Alors que l'oxydation sans catalyseur a une vitesse tout d'abord croissante sous l'effet de l'autocatalyse, en présence de catalyseur cette vitesse est constamment décroissante. Alors que, dans le premier cas, c'est le rapport :

$$b = \frac{1}{p_m (p_o - p_m)} \frac{dp}{dt}$$

qui est constant, c'est le rapport $\frac{1}{p} \frac{dp}{dt}$ qui est constant dans le deuxième cas.

On peut penser que cette différence est liée à la vitesse même de l'oxydation. Si, en effet, la vitesse d'oxydation en présence de catalyseur devient telle que tout l'oxygène dissous soit au fur et à mesure fixé, la vitesse d'absorption

doit devenir égale à la vitesse de dissolution et, par suite, proportionnelle à la pression.

Cette hypothèse est en effet contrôlée par l'étude de l'oxydation à pression constante, étude dans laquelle il est possible d'agiter le mélange en réaction de façon à activer la vitesse de dissolution de l'oxygène dans le liquide.

Voici les résultats d'une oxydation que nous avons faite dans ce sens et portant sur une solution de 50 grammes d'acide abiétique dans 50 grammes de xylène additionnée d'une quantité de solution d'abiétate de cobalt correspondant à 0 g. 25 d'oxyde CoO .

TABLEAU XXIII

Temps en heures	Volume d'oxygène absorbé en cm^3	Vitesse en $\text{cm}^3/\text{min.}$	$\frac{1}{v} \frac{dv}{dt}$	Observations
0,40	20	1,0	0,050	Fixation de 0
0,45	50	6,0	0,120	
0,55	150	10,0	0,066	
1,15	660	25,5	0,038	
1,35	1.240	27,5	0,022	
1,58	1.760	24,0	0,013	
2,12	2.065	21,7		
2,32	2.430	18,2		
2,42	2.560	13,0		
2,52	2.660	10,0		
3,12	2.860	10,0		Fixation de 02
3,50	3.220	9,4		
5,15	3.520	3,5		
7,40	3.790	1,8		
10,55	4.040	1,1		
13,30	4.190	1,1		
15,30	4.320	1,1		
25,30	4.530	0,4		

La figure 7 représente les résultats du tableau XXIII. On y observe que :

1° Dans la première partie de l'oxydation, celle-ci a l'allure d'une réaction autocatalytique; la vitesse d'oxyda-

tion croît, mettant ainsi en évidence que l'un des produits de la réaction doit jouer le rôle de catalyseur.

2° La vitesse d'absorption ne croît cependant pas indéfiniment; elle atteint un maximum A, puis commence à décroître sensiblement lorsqu'il y a un atome d'oxygène fixé

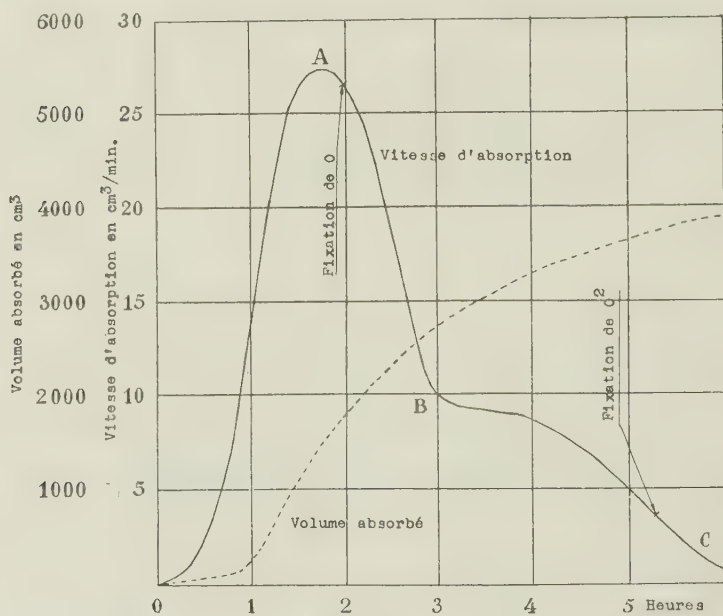


FIG. 7.

par molécule d'acide abiétique; après une chute assez rapide AB, la courbe des vitesses présente un palier assez allongé, puis tombe à nouveau quand il a été fixé environ deux atomes d'oxygène pour une molécule d'acide abiétique. Ensuite l'absorption se poursuit à une allure plus réduite.

Cette allure de la courbe se conservant quelle que soit la proportion de catalyseur, ainsi que nous l'avons vérifié on peut en conclure que l'acide abiétique A s'oxyde avec catalyseur, en deux stades, comme dans l'oxydation directe.

Premier stade : oxydation de l'acide abiétique A en un produit d'oxydation AO.

Deuxième stade : oxydation de AO en AO².

2° Terpènes.

Nous avons étudié l'oxydation avec catalyseur de quelques composés à liaisons éthyléniques : pinène, carène, phellandréne, pour voir si le mécanisme d'oxydation de l'acide abiétique pouvait être généralisé.

Cette oxydation a été faite à pression constante à l'agitateur avec l'abiétate de cobalt comme catalyseur.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

TABLEAU XXIV

Pinène + 1 p. 100 abiétate de cobalt.

Temps en minutes	Volume d'oxygène absorbé en cm ³	$\frac{dv}{dt}$ en cm ³ /min.	$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$
34	8	45,5	1,94
39	12,6	39,5	3,13
71	37,8	44,5	1,27
80	44,8	47,0	1,05
95	57,4	50,4	0,88
102	64,8	56,5	0,87
108	74,3	59,4	0,80

TABLEAU XXV

Carène + 1 p. 100 abiétate de cobalt.

Temps en minutes	Volume d'oxygène absorbé en cm ³	$\frac{dv}{dt}$ en cm ³ /min.	$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$
5	5,2	125	25,0
8	13,9	142	10,2
13	25,0	180	7,2
16	38,0	220	5,8
20	51,4	237	4,6
23	65,5	250	3,8
27	80,3	255	3,2
30	94,9	264	2,8

TABLEAU XXVI

Phellandrène + 1 p. 100 abiétate de cobalt.

Temps en minutes	Volume d'oxygène absorbé en cm ³	$\frac{dv}{dt}$ en cm ³ /min.	$\frac{1}{v} \frac{dv}{dt}$
43	27,1	12,1	0,45
82	46,6	21,2	0,45
112	55,5	20,2	0,37
126	63,3	23,2	0,37
135	67,8	24,0	0,35
156	73,8	24,2	0,31
177	82,7	26,6	0,32
196	92,0	29,3	0,32

Ces résultats nous montrent que l'oxydation des terpènes avec catalyseur suit une marche analogue à celle de l'acide abiétique. De même que pour l'oxydation sans catalyseur nous observons une montée progressive de la vitesse au moins au début de la réaction et une diminution régulière du rapport $\frac{1}{v} \frac{dv}{dt}$.

Cette diminution du rapport $\frac{1}{v} \frac{dv}{dt}$ est, comme pour l'oxydation sans catalyseur, due à 2 causes :

- 1° l'accumulation des peroxydes;
- 2° la désactivation de l'oxyde primaire.

Nous avons déjà mis en évidence le premier facteur (chapitre premier). Nous avons vérifié que même avec catalyseur il y avait toujours désactivation de l'oxyde primaire ou de la combinaison de cet oxyde avec le catalyseur. Voici quelques résultats obtenus à pression constante à l'agitateur avec le carène catalysé par 1 p. 100 d'abiétate de cobalt qui montrent bien cette désactivation.

TABLEAU XXVII

Désactivation de l'oxyde primaire.

Temps en minutes	Volume d'oxygène absorbé en cm ³	$\frac{dv}{dt}$ cm ³ /heure
2	4,9	147
4	9,8	147
6	14,7	147
8	19,7	150
10	24,9	156
12	30,3	162
15	40,2	198
18	50,6	208
20	58,4	234
22	65,2	234
Arrêt de l'oxydation pendant douze heures, en faisant le vide dans le ballon.		
20	4,8	5,4
33	6,1	20,0
37	10,3	63,0
42	14,9	55,2
51	25,9	73,4
67	50,5	92,5
Arrêt de l'oxydation pendant douze heures, en faisant le vide dans le ballon.		
22	4,6	4,3
54	10,8	17,2
62	13,7	21,7
88	25,4	27,0
107	35,5	31,9

INFLUENCE DE LA PROPORTION DE CATALYSEUR SUR LA VITESSE
D'OXYDATION.

Pour une proportion relativement forte de catalyseur (de l'ordre de 1/1.000) la vitesse d'oxydation à un stade donné croît avec cette proportion. Voici deux essais effectués à pression constante à l'agitateur, chacun sur 100 grammes de solution xylénique d'acide abiétique à 40 p. 100 avec des

proportions de 0,1 p. 100 et 0,02 p. 100 de cobalt sous forme d'abiétate et qui montrent nettement cette influence de la proportion de catalyseur. (Tableau XXVIII et fig. 8.)

TABLEAU XXVIII

Influence des fortes concentrations en catalyseur.

0,02 % DE CoO

Temps en heures	Volume d'oxygène absorbé en cm^3	Vitesse en $\text{cm}^3/\text{min.}$	Observations
0,20	30	6,0	Fixation de 0
0,23	425	12,0	
0,24	235	18,3	
0,46	455	22,0	
1	775	20,0	
1,8	925	19,0	
1,45	1.055	18,5	
1,48	1.465	15,0	
2,7	1.710	12,8	
2,27	1.885	8,0	

0,1 % DE CoO

Temps en heures	Volume d'oxygène absorbé en cm^3	Vitesse en $\text{cm}^3/\text{min.}$	Observations
0,9	20	6,0	Fixation de 0
0,43	100	20,0	
0,47	210	27,5	
0,24	450	34,5	
0,34	750	30,0	
0,48	1.140	28,0	
0,56	1.350	25,0	
1,45	1.760	21,0	
1,24	1.900	16,0	
1,43	2.160	13,0	

Il nous a paru intéressant de voir si la proportionnalité entre les vitesses et les concentrations en catalyseur se conservaient pour les très faibles concentrations.

Dans ce but, nous avons repris les dispositifs d'étude à volume constant et nous avons employé des proportions de

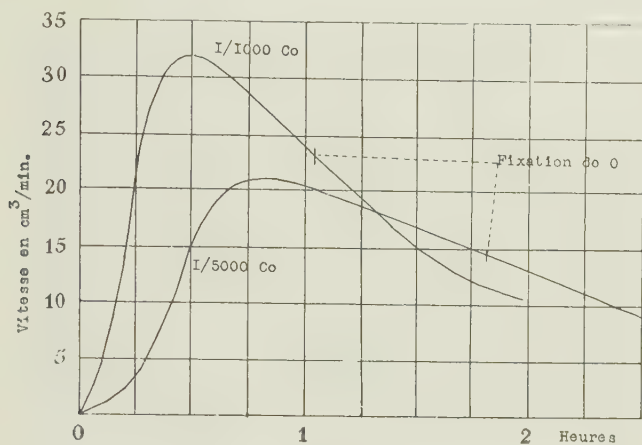


FIG. 8.

catalyseur variant de 0,0001 p. 100 à 1 p. 100 d'abiétate de cobalt (calculé en CoO).

Le tableau suivant et les courbes des figures 9 et 10 indiquent les résultats obtenus.

TABEAU XXIX

Influence des faibles concentrations en catalyseur.

	Temps en minutes	$\frac{dp}{dt}$	a	b	$\frac{p_0 - p}{p_0}$
Témoin	2 813	0,028	$0,046 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-2}$
	3 356	0,100	0,160 —	2,2 —	12,4 —
	4 299	0,134	0,280 —	1,7 —	25,5 —
	5 686	0,174	0,700 —	1,8 —	61,0 —
	6 256	0,098	0,890 —	1,7 —	83,0 —
	7 685	0,037	1,200 —	2,0 —	95,5 —
1 % CoO	56	0,859	$1,43 \times 10^{-3}$	$62,0 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-2}$
	238	0,639	1,26 —	10,3 —	19,0 —
	333	0,624	1,44 —	6,8 —	30,5 —
	494	0,490	1,44 —	5,1 —	45,5 —
	1 400	0,286	1,54 —	3,5 —	70,5 —
	1 523	0,127	2,60 —	5,9 —	92,0 —
	1 860	0,057	3,12 —	5,2 —	95,0 —

	Temps en minutes	$\frac{dp}{dt}$	a	b	$\frac{p_0 - p}{p_0}$
0,7 % CoO . .	127	0,740	$1,34 \times 10^{-3}$	$21,0 \times 10^{-6}$	$10,5 \times 10^{-2}$
	336	0,562	1,30 —	7,2 —	30,0 —
	438	0,537	1,41 —	6,0 —	38,5 —
	515	0,488	1,46 —	5,2 —	46,0 —
	1.452	0,282	1,55 —	3,6 —	70,5 —
	1.729	0,084	2,11 —	3,8 —	93,5 —
	1.907	0,046	2,73 —	4,6 —	97,0 —
0,1 % CoO . .	105	0,655	$1,13 \times 10^{-3}$	$33,0 \times 10^{-6}$	$5,5 \times 10^{-2}$
	332	0,533	1,94 —	7,5 —	26,5 —
	419	0,486	1,22 —	5,6 —	35,5 —
	1.267	0,328	1,34 —	3,6 —	60,5 —
	1.340	0,197	2,02 —	3,1 —	84,0 —
	1.578	0,149	2,35 —	4,2 —	89,0 —
	1.844	0,093	2,28 —	3,1 —	93,0 —
0,05 % CoO .	170	0,474	$0,81 \times 10^{-3}$	$20,1 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-2}$
	333	0,360	0,71 —	6,0 —	49,0 —
	394	0,361	0,76 —	5,2 —	23,0 —
	1.341	0,235	0,99 —	2,6 —	61,0 —
	1.845	0,171	1,22 —	2,5 —	77,5 —
	2.740	0,121	1,34 —	2,5 —	85,5 —
	4.305	0,004	2,25 —	—	97,0 —
0,01 % CoO .	2.064	0,037	$0,57 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-2}$
	2.872	0,194	0,38 —	2,4 —	23,0 —
	3.022	0,185	0,45 —	1,7 —	36,5 —
	3.375	0,200	0,52 —	1,7 —	44,0 —
	4.463	0,122	0,66 —	1,3 —	73,0 —
	8.650	0,026	0,72 —	1,1 —	95,0 —
0,005 % CoO	2.024	0,021	$0,03 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-2}$
	2.872	0,068	0,11 —	1,7 —	9,8 —
	3.022	0,104	0,18 —	1,8 —	15,0 —
	4.316	0,152	0,35 —	1,5 —	35,0 —
	4.804	0,158	0,48 —	1,4 —	51,4 —
	6.083	0,104	0,70 —	1,3 —	77,5 —
	8.650	0,042	0,62 —	1,0 —	90,0 —
0,0001 % CoO.	2.064	0,012	$0,01 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-2}$
	3.022	0,032	0,05 —	1,1 —	6,6 —
	4.316	0,070	0,12 —	1,2 —	14,3 —
	4.463	0,103	0,19 —	1,4 —	20,0 —
	5.859	0,113	0,25 —	1,1 —	33,0 —
	6.264	0,131	0,38 —	1,1 —	50,0 —
	9.157	0,054	0,67 —	1,1 —	88,0 —
	11.624	0,024	0,71 —	1,1 —	96,0 —

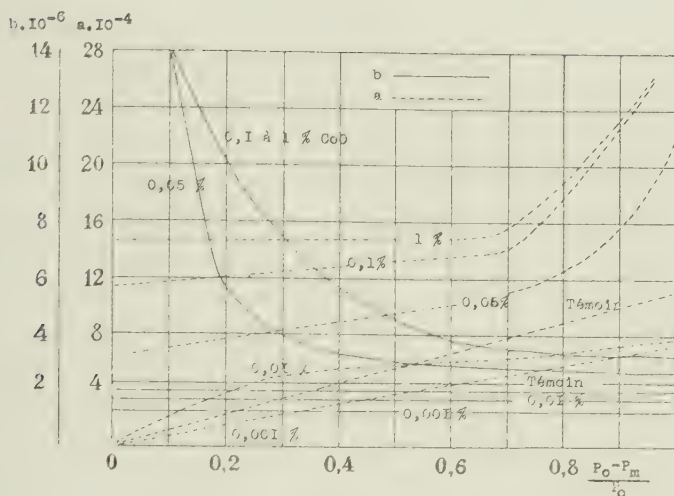


FIG. 9.

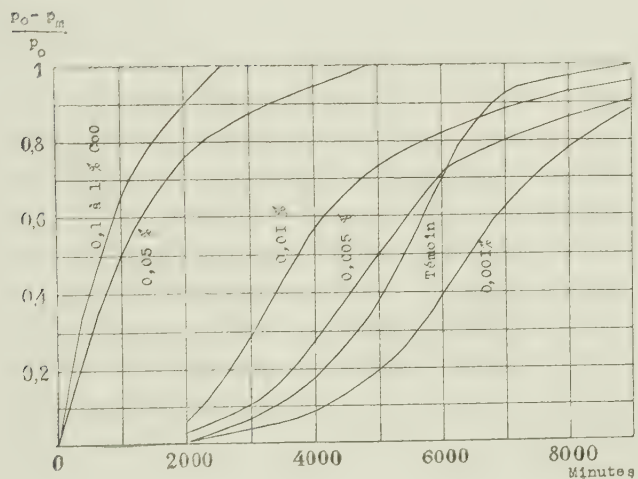


FIG. 10.

Dans la figure 9 nous avons porté en ordonnées les rapports a et b et en abscisses $\frac{p_0 - p}{p_0}$ de façon à comparer les résultats donnés par l'étude à des états correspondants de l'oxydation. Nous observons ainsi :

1° Pour les fortes concentrations et les pressions un peu élevées, c'est le rapport a qui est sensiblement constant. La vitesse d'oxydation est proportionnelle à la pression; comme nous opérons sans agitation, il est logique d'admettre, comme précédemment, que ce que nous mesurons ici est simplement la vitesse de dissolution de l'oxygène. Ceci est d'accord avec le fait que pour ces fortes concentrations la vitesse devient indépendante de celles-ci, contrairement à ce que nous avons trouvé à pression constante avec agitation.

Pour les faibles pressions le rapport a tend à croître quand la réaction se poursuit. Le rapport b , d'abord très grand pour des concentrations fortes ou moyennes en catalyseur, décroît rapidement et tend à se fixer, quand l'oxydation est suffisamment avancée, à une valeur d'ailleurs peu supérieure à celle du témoin sans catalyseur.

2° Quand on fait décroître progressivement la proportion de catalyseur, on voit la courbe correspondante se rapprocher de celle du témoin (fig. 10). Si on réduit la proportion de catalyseur (calculé en oxyde CoO) jusqu'à 0,001 p. 100, on observe un phénomène inattendu : *le catalyseur devient nettement antioxygène.*

Pour des proportions plus fortes, 0,005 p. 100, il est d'abord prooxygène, puis devient antioxygène.

Plusieurs essais ont donné des résultats semblables, ce qui montre bien que nous n'avons pas affaire à un résultat accidentel.

Nous avons là un exemple typique de l'action antioxygène conforme à la théorie de Moureu et Dufrasse : quand le catalyseur est en forte proportion, il agit comme oxydant par l'intermédiaire d'un peroxyde $\text{B}(\text{O}^2)$ ou, comme nous le ver-

rons plus loin d'un peroxyde B (AO) (O²). L'acide abiétique s'oxyde lui-même par l'action d'un peroxyde (AO) (O²). Ces deux peroxydes peuvent devenir antagonistes et se détruire mutuellement.

On comprend ainsi que, lorsqu'il y a très peu de B et par suite une proportion de B (AO) (O²) du même ordre de grandeur que (AO) (O²), celui-ci puisse agir comme antioxygène; quand il y en a beaucoup, il agit comme prooxygène grâce à la proportion dominante de son peroxyde B (AO) O². Enfin pour des proportions convenables, B agit d'abord comme prooxygène, puis, lorsque la proportion de l'oxyde autocatalyseur devient suffisante, l'action antioxygène apparaît.

ETUDE DE L'OXYDATION DU CATALYSEUR.

Pour approfondir le mécanisme de l'action des catalyseurs du type abiétate de cobalt, nous avons étudié l'oxydation propre du catalyseur.

La solution d'abiétate de cobalt, préparée comme nous l'avons indiqué précédemment, contient encore un peu d'acide abiétique libre. Sa composition est la suivante :

Abiétate de cobalt, 18 p. 100;

Acide abiétique libre, 6,9 p. 100.

Cette solution a été soumise à l'oxydation spontanée et la réaction a été suivie par nos dispositifs habituels, soit à pression constante, soit à volume constant.

Contrairement à notre attente, nous avons observé que *cet abiétate de cobalt ne s'oxyde qu'avec une extrême lenteur*.

Nous avons alors suivi l'oxydation de divers mélanges d'abiétate de cobalt et d'acide abiétique. Nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU XXX

	Temps en heures	p_{15}°	$\frac{dp}{dt}$
$C^{20}H^{29}O^2Co^{1/2}$ + 0,42 mol. $C^{20}H^{30}O^2$	0	744	—
	240	704	0,16
	360	652	0,38
	480	593	0,49
	720	500	0,38
	960	345	0,64
$C^{20}H^{29}O^2Co^{1/2}$ + 2 $C^{20}H^{30}O^2$	0	747	—
	16	456	43,2
$C^{20}H^{29}O^2Co^{1/2}$ + 3 $C^{20}H^{30}O^2$	0	695	—
	0,91	573	133,0
	1,24	536	111,0
	3,90	385	56,8
	5,15	328	45,0
	7,31	268	27,9
	8,25	245	23,6
	24,60	126	7,3
	95,87	82	0,6
$C^{20}H^{29}O^2Co^{1/2}$ + 4 $C^{20}H^{30}O^2$	0	761,5	—
	3,7	653,4	39,2
	5,2	349,0	122,0
	6,7	342,7	71,5
	21,7	79	10,9

Donc la vitesse d'oxydation, extrêmement lente pour l'abiétate de cobalt neutre ou très peu riche en acide abiétique libre, devient très grande quand l'abiétate de cobalt est assez fortement chargé en acide abiétique.

La conclusion logique, c'est que ce n'est pas l'abiétate neutre de cobalt qui est oxydable mais bien un complexe abiétate acide de cobalt. On est également conduit à penser que c'est cet abiétate acide de cobalt qui joue le rôle de catalyseur d'oxydation.

Nous avons vérifié ces hypothèses en étudiant les spectres d'absorption des diverses solutions.

La figure 11 représente les spectres que nous avons obtenus :

Le spectre n° 1 est celui de la lumière blanche utilisée.

Le spectre n° 2 est le spectre d'absorption de l'abiétate de cobalt faiblement acide.

Le spectre n° 3 est le spectre de l'abiétate de cobalt additionné de 3 molécules d'acide abiétique.

Le spectre n° 4 est le spectre de la solution précédente oxydée.

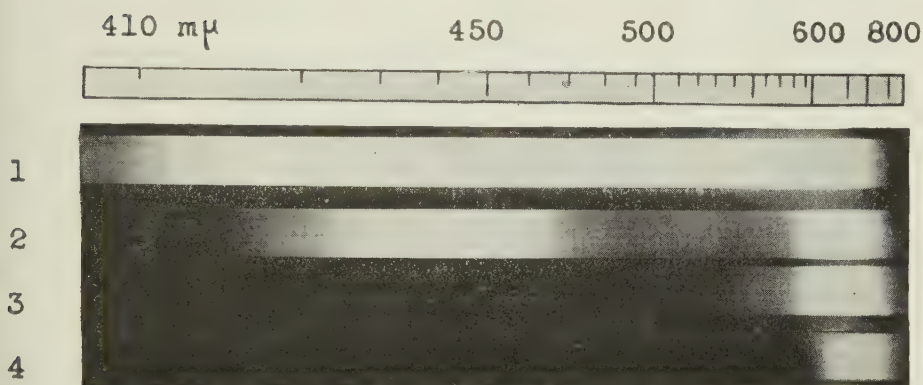


FIG. 11

On voit que le spectre n° 2 présente 3 bandes d'absorption entre 460 et 570 $m\mu$.

La couleur de cette solution d'abiétate est violette.

Pour l'abiétate chargé en acide abiétique (spectre n° 3) dont la couleur est brun verdâtre légèrement violette, les trois bandes d'absorption sont encore visibles, mais, à leur gauche, toutes les radiations du spectre visible plus réfrangibles que 500 $m\mu$ sont totalement absorbées.

Enfin, la même solution oxydée (spectre n° 4) ne laisse plus passer que les radiations du spectre visible plus réfrangibles que 540 $m\mu$. Sa couleur est brun verdâtre foncé.

L'acide abiétique pur ou oxydé n'ayant pas de bandes d'absorption dans le spectre visible, on est conduit à

admettre que dans la solution d'abiétate + acide abiétique oxydé existe un complexe très absorbant pour les radiations bleues et violettes que l'on peut supposer être le catalyseur positif d'oxydation. La petite quantité de produits d'oxydation présents dans l'acide abiétique utilisé suffit à expliquer l'absorption déjà forte dans la même région du spectre de l'abiétate acide avant l'oxydation.

Nous vérifierons dans le chapitre suivant, en étudiant l'action d'un catalyseur antioxygène, l'hydroquinone, sur l'abiétate de cobalt, que c'est ce complexe abiétate acide oxydé qui est le véritable catalyseur d'oxydation.

II. — Catalyse par l'osmium colloïdal.

PRÉPARATION DE L'OSMIUM COLLOÏDAL.

Nous avons utilisé la méthode de Willstatter et Sommerfeld ⁽¹⁾ qui consiste à réduire par l'acétylène une solution de tétroxyde d'osmium dans l'acétone. On fait une solution contenant 1 gramme de OsO_4 dans 100 cm³ d'acétone et on la réduit en y faisant barboter un courant d'acétylène lavé dans une solution de sulfate de cuivre additionnée de 50 % d'acide chromique et séché sur du chlorure de calcium. On obtient ainsi une poudre colloïdale noire en suspension dans l'acétone qui serait, d'après Hofmann ⁽²⁾, du bioxyde d'osmium.

Pour nos essais, nous avons introduit dans nos appareils des volumes connus de la suspension d'osmium colloïdal, et nous avons chassé complètement l'acétone en faisant le vide, de façon à éviter une action antioxygène possible du solvant.

Allure d'une oxydation catalysée par l'osmium colloïdal.

Nous avons étudié l'oxydation à pression constante à l'agitateur du pinène catalysé par l'osmium colloïdal.

Voici les résultats que nous avons obtenus avec 27 grammes de pinène catalysé par 0 g. 060 d'osmium.

(1) Willstatter et Sommerfeld. *Ber.*, 47, 2814 (1914).

(2) Hofmann. *Ber.*, 45, 3335 (1912).

TABEAU XXXI

Oxydation à pression constante du pinène catalysé par l'osmium.

Temps en heures	Volume d'oxygène absorbé en cm ³	$\frac{dv}{dt}$ en cm ³ /heure
2,30	44	6,4
48,30	46	5,1
23,30	121	5,0
26,30	136	5,0
64,55	400	6,9
70,85	440	6,3

La vitesse d'oxydation est la même quelle que soit la quantité d'oxygène absorbé. On n'a plus ici d'autocatalyse. La réaction est régie par l'action du catalyseur B.



Si l'on double la quantité de catalyseur, la vitesse d'oxydation est doublée également.

Un autre fait qui différencie nettement ce genre de catalyse de celui de l'abiétate de cobalt, c'est l'action d'un antioxygène : l'hydroquinone par exemple.

Nous verrons dans le chapitre suivant que l'on peut arrêter une oxydation catalysée positivement par l'abiétate de cobalt, en introduisant dans la réaction des quantités plus ou moins grandes d'hydroquinone, suivant la concentration en catalyseur. Dans le cas de l'osmium, au contraire, une addition d'hydroquinone, même en très forte quantité, n'arrête pas la réaction.

Voici par exemple le tableau d'oxydation du pinène seul, du pinène catalysé par l'osmium colloïdal et du pinène avec la même quantité d'Os et un gros excès d'hydroquinone, qui mettent bien ce phénomène en évidence.

TABLEAU XXXII

Temps en heures	Pinène 4 cm ³		Pinène.. 4 cm ³ Os..... 1 mgr.		Pinène..... 4 cm ³ . Os..... 1 mgr. Hydroquinone. 25 mgr.	
	p_{15^0}	$\frac{dp}{dt}$	p_{15^0}	$\frac{dp}{dt}$	p_{15^0}	$\frac{dp}{dt}$
0	710	—	714	—	715	—
0,66	710	—	688	39,4	689	39,4
1,91	709	0,80	636	44,5	647	33,6
16,57	694	1,02	99	36,8	213	29,6

CHAPITRE III

L'ACTION ANTIOXYGENE

On appelle action antioxygène ⁽¹⁾ d'un corps, l'opposition à l'action de l'oxygène que présente ce corps, dans une oxydation.

Cette opposition peut être complète, c'est-à-dire empêcher le départ de l'oxydation ou l'arrêter complètement, ou bien partielle, c'est-à-dire ralentir simplement la vitesse d'oxydation.

De nombreuses théories ont été créées pour expliquer l'action antioxygène.

Parmi les principales, citons celles de Titoff, de Taylor, de Job, de Christiansen, de Moureu et Dufraisse.

Titoff ⁽²⁾ admet que toute oxydation nécessite l'intervention d'un catalyseur positif. L'action du catalyseur (impuretés minimales, traces d'humidité, etc.) serait neutralisée par l'addition de petites quantités de certains corps (antioxygènes) qui formeraient des complexes avec le catalyseur.

Taylor ⁽³⁾ suppose que l'antioxygène désactive directement les molécules actives du corps autoxydable. Cette désactivation se ferait grâce à une combinaison passagère entre la molécule active et l'antioxygène, combinaison dont la dissociation libérerait la molécule sous la forme ordinaire non

(1) Moureu et Dufraisse, *loc. cit.*

(2) Titoff, *Zeit. phys. chem.*, t. 43, 641 (1903).

(3) Taylor, *Journal of Phys. Chem.*, t. 27, p. 322 (1923).

active pour l'autoxydation. On peut aussi admettre comme Job que c'est l'oxygène O^2 qui est désactivé plutôt que le corps autoxydable.

Christiansen ⁽¹⁾ admet comme Bodenstein et comme Bäckström que les réactions d'autoxydation sont des réactions à chaîne, c'est-à-dire qu'une molécule issue d'une réaction utilise l'excédent d'énergie de cette réaction pour activer une molécule voisine, laquelle entrant en jeu à son tour en active une autre et ainsi de suite. Ce mécanisme étant admis, il suppose que l'antioxygène absorbe l'énergie dégagée par la réaction et empêche l'activation des autres molécules, diminuant ainsi la vitesse de réaction.

La théorie que MM. Moureu et Dufraisse ont présentée au Deuxième Congrès de chimie Solvay a paru jusqu'à présent la plus parfaite des théories de l'action antioxygène et a conduit ses auteurs à des résultats très intéressants. D'après eux, tout corps doué de propriétés antioxygènes doit être *oxydable*. Voici comment ils envisagent le mécanisme de l'action antioxygène :

Le peroxyde A (O^2) formé dans la réaction :



oxyde l'antioxygène B avec formation du peroxyde B (O) tandis qu'il se transforme lui-même en un autre peroxyde A (O) :



Les deux peroxydes A (O) et B (O) étant antagonistes se détruisent mutuellement, comme le fait a été observé pour de nombreux peroxydes, avec régénération dans un état désactivé des trois molécules A, B et O^2 :



Cette théorie, bien que donnant une explication satisfai-

(1) Christiansen. *Zeits. phys. chem.*, t. 104, p. 451 (1923).

sante de beaucoup de phénomènes, a soulevé quelques critiques. Les principales sont les suivantes :

1° Comment les molécules si rares d'antioxygène (par exemple, une molécule contre 10.000 de A) peuvent-elles remplir leur rôle d'une manière aussi parfaite.

Pour concevoir une destruction presque complète de A (O^2) suivant la réaction (2) il faut admettre que la réaction normale $A (O^2) + A \rightarrow 2AO$ est lente et que les réactions (2) et (3) sont, au contraire, très rapides.

2° D'après ce qui précède B devrait être beaucoup plus oxydable que A en présence de AO^2 (10^7 fois par exemple, dans le cas de l'hydroquinone et de l'acide abiétique). L'expérience ne semble pas le démontrer; l'hydroquinone est beaucoup moins oxydable que l'acide abiétique ou le pinène et l'acide sulfurique qui peut difficilement être considéré comme un corps facilement oxydable est, comme nous le verrons plus loin, un antioxygène énergique.

3° Les catalyseurs organiques d'oxydation positive s'épuisent en général assez rapidement. L'action antioxygène, celle de l'hydroquinone, par exemple, se conserve presque indéfiniment; cette conservation paraît assez peu compatible avec le travail chimique intense que l'on suppose produit par les molécules.

Cette théorie, ainsi que les précédentes, s'applique à tous les corps doués de propriétés antioxygènes. Il nous a semblé que, tout au moins dans le cas des phénomènes autocatalytiques, il y avait lieu de classer les antioxygènes en plusieurs catégories.

L'action antioxygène peut être produite de différentes façons :

a) par des catalyseurs pas nécessairement oxydables, qui ne seront pas transformés dans la réaction et maintiendront leur action indéfiniment en arrêtant complètement l'oxydation, tout au moins s'ils sont en quantité suffisante. Ils agiront, comme nous le montrerons plus loin, en paralysant par combinaison l'agent actif de l'autocatalyse.

Exemples : action de l'hydroquinone sur l'acide abiétique, stabilisation de l'acroléine et de l'aldéhyde benzoïque par l'hydroquinone.

b) par des corps oxydables seulement par l'oxygène actif des peroxydes qui absorberont cet oxygène à la place du corps oxydable, diminuant ainsi la quantité d'oxyde primaire AO formé. La vitesse d'oxydation sera par suite ralentie, sans être cependant complètement annulée. Leur action cessera lorsqu'ils seront complètement oxydés.

Exemple : action antioxygène du sulfate d'indigo sur l'aldéhyde benzoïque.

c) par des corps autoxydables formant eux-mêmes des peroxydes antagonistes des peroxydes du corps étudié, qui ralentiront la vitesse d'oxydation de ce corps et dont l'action cessera également lorsqu'ils seront complètement oxydés. Le mécanisme conçu par MM. Moureu et Dufraisse leur semble applicable.

Exemple : action antioxygène d'un carbure éthylénique sur l'aldéhyde benzoïque.

RECHERCHE DES CATALYSEURS ANTIOXYGÈNES.

MM. Dupont et Lévy ⁽¹⁾ ont fait dans le cas de l'acide abiétique une étude qualitative des catalyseurs antioxygènes.

Voici les principaux résultats qu'ils ont obtenus : Les phénols, dont l'action antioxygène sur de nombreux corps a été mise en évidence par Lumière et Seyewetz ⁽²⁾ et par Moureu et Dufraisse, se sont montrés fortement antioxygènes, vis-à-vis de l'acide abiétique. Voici les valeurs du rapport :

$$b = \frac{1}{p_m (p_o - p_m)} \frac{dp}{dt}$$

obtenues par addition de divers phénols.

(1) Dupont et Lévy. *Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 147 (1930).

(2) Lumière et Seyewetz. *Bull. Soc. Chim.* (3), 33, 444 (1903).

TABLEAU XXXIII

Nature du catalyseur	Concentration du catalyseur	$b = \frac{1}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$ Temps en heures
Témoin.....	—	110 $\times 10^{-6}$
Hydroquinone.....	1/1000	1,9 —
Acide pyrogallique.....	1/2000	6 —
Résorcine.....	1/1000	14 —
Phénol.....	1/1000	85 —
».....	1/1000	56 —
Thymol.....	1/1000	22 —
Acide picrique.....	1/2000	95 —
Acide salicylique.....	1/2000	87 —

L'hydroquinone a l'action antioxygène la plus efficace; à la dose de 1/1.000 la pression de l'oxygène dans le tube à oxydation n'est réduite que de 56 millimètres au bout de 1.300 heures, tandis que la même réduction est obtenue au bout de 20 heures sans catalyseur. La vitesse dans le deuxième cas est au maximum quarante fois plus grande.

Parmi les monophénols, le thymol a une action antioxygène nette, mais le phénol ordinaire n'a plus qu'une très faible action.

Enfin l'acide picrique et l'acide salicylique n'ont plus d'action antioxygène sensible.

Parmi les autres corps signalés par Moureu et Dufraisse, comme ayant normalement une action antioxygène, l'iode a ici une action nulle ($b = 91 \times 10^{-6}$).

En revanche le caoutchouc joue un rôle antioxygène considérable et oblige à prendre de grandes précautions, dans l'oxydation à l'agitateur, pour éviter son contact avec le produit à oxyder. Il est probable que son action est due non au caoutchouc lui-même, mais aux dérivés sulfurés qui sont antioxygènes, ainsi que le montre le tableau suivant :

TABLEAU XXXIV

Nature du catalyseur	Concentration du catalyseur	<i>b</i>
Témoin.....	—	110×10^{-6}
Soufre.....	1/1.000	102 —
Acide sulfurique....	1/1.000	5,4 —
Acide sulfureux.....	20 % de sol. xylénique saturée	24 au début, puis sans action
Acide sulfhydrique...	20 % de sol. xylénique saturée	67 au début, puis sans action

On remarque que l'acide sulfurique est un antioxygène puissant, ce qui paraît assez étonnant, car il est difficile de lui attribuer les propriétés réductrices qui, d'après Moureu caractérisent les antioxygènes. Cette propriété antioxygène ne semble pas attribuable à la fonction acide car l'acide chlorhydrique, l'acide benzoïque, l'acide acétique, ne réagissent pas sensiblement sur la vitesse d'oxydation.

MM. Dupont et Lévy, étudiant l'action des abiétates métalliques, ont remarqué que beaucoup d'entre eux sont antioxygènes tout au moins au début de la réaction. Tels sont les abiétates de zinc, de cadmium, de magnésium, de cuivre et de plomb.

La figure 12, sur laquelle on a reporté la vitesse d'oxydation $\frac{dp}{dt}$ en fonction du temps, met bien en évidence les propriétés antioxygènes de ces abiétates ainsi que celles de l'hydroquinone.

Tous ces résultats expliquent les très grosses difficultés que l'on rencontre dans l'étude des vitesses d'oxydation, car les moindres traces de corps divers : caoutchouc, sels métalliques contenus dans le verre des ampoules, peuvent créer des anomalies très gênantes.

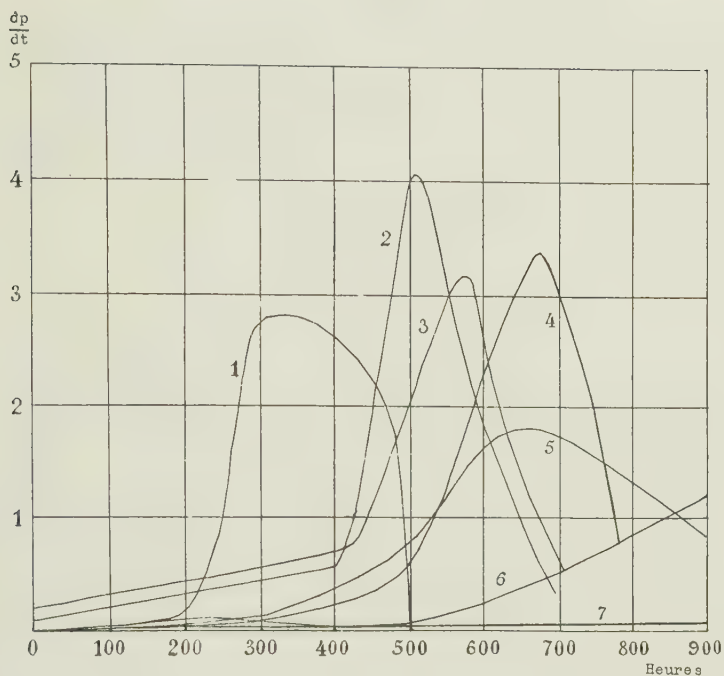


FIG. 12.

1. Témoin. — 2. Abiétate de magnésium. — 3. Abiétate de cuivre. — 4. Acétate de plomb. — 5. Abiétate de zinc. — 6. Abiétate de cadmium. — 7. Hydroquinone.

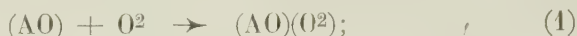
ACTION ANTIOXYGÈNE DE L'HYDROQUINONE SUR L'AUTOXYDATION DE L'ACIDE ABIÉTIQUE.

Dans le cas des oxydations autocatalytiques, une explication simple de l'action antioxygène des corps comme l'hydroquinone se présente à l'esprit.

L'agent catalytique est, comme nous l'avons vu, un oxyde AO qui au début de l'oxydation est en très faible quantité et dont la quantité s'accroît au fur et à mesure que l'oxydation se poursuit. Il est aisé de concevoir qu'un corps convenable B puisse détruire ou réduire l'action de ce catalyseur AO, soit en s'associant à lui sous forme de combi

naison ou de complexe, soit en provoquant sa transformation en une forme inactive non oxydable directement.

On opposerait ainsi à la réaction autocatalytique :



une réaction telle que :



ou :



On peut ainsi expliquer facilement pourquoi l'action antioxygène peut être obtenue avec une quantité minime de corps. En effet les molécules d'antioxygène n'ont à agir que sur un nombre très faible de molécules (AO).

Nous avons cherché à vérifier notre théorie en utilisant comme antioxygène l'hydroquinone qui s'est montrée très active et en la faisant agir sur un corps à oxydation autocatalytique très nette, l'acide abiétique.

Première vérification. — Si notre hypothèse est exacte, il doit y avoir une relation entre la proportion d'antioxygène nécessaire pour arrêter l'oxydation et la proportion de catalyseur présent. Dans le cas de l'acide abiétique, la quantité d'oxyde (AO) croissant comme la quantité d'oxygène absorbé, nous devons nous attendre à ce que la quantité d'hydroquinone nécessaire pour arrêter l'oxydation soit d'autant plus forte que l'oxydation sera plus avancée.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons disposé quelques tubes assez semblables à ceux que nous avons décrits précédemment, mais disposés de façon à pouvoir ajouter à un moment quelconque des poids connus d'hydroquinone sans avoir à ouvrir le tube. L'hydroquinone était pour cela disposée dans de petites nacelles qu'il était possible de projeter dans le liquide au moment voulu. Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau XXXV et la figure 13.

TABLEAU XXXV

		Temps en minutes							
		5.206	7.490	9.866	11.037	12.436	14.176	15.782	21.499
Témoin (courbe 1)	$\frac{dp}{dt}$	0,021	0,040	0,078	0,078	0,065	0,035	0,009	—
	b	Moyenne : $0,9 \times 10^{-6}$							
	$\frac{p_0 - p}{p_0} \times 10^2$	13,5	24,1	55,8	71,1	87,0	93,3	99,8	—
1/5.000 d'hydroquinone au départ (courbe 2)	$\frac{dp}{dt}$	0,0023	0,0017	0,0024	—	0,0020	0,0036	—	—
	b	Moyenne : $0,12 \times 10^{-6}$							
	$\frac{p_0 - p}{p_0} \times 10^2$	1,85	2,06	—	—	4,10	—	—	—
Addition de 1/10.000 d'hydroquinone au temps 10.000 (courbe 3)	$\frac{dp}{dt}$	0,016	0,044	0,088	0,066	0,054	0,042	0,034	—
	$b \times 10^{-6}$	—	0,81	0,83	0,67	0,57	0,58	0,71	—
	$\frac{p_0 - p}{p_0} \times 10^2$	8,55	17,30	46,50	58,80	70,20	81,80	90,40	—
Addition de 1/5.000 d'hydroquinone au temps 10.000 (courbe 4)	$\frac{dp}{dt}$	0,021	—	0,078	0,041	0,019	—	0,017	0,011
	$b \times 10^6$	0,71	—	0,81	0,48	0,27	—	0,30	0,65
	$\frac{p_0 - p}{p_0} \times 10^2$	10,0	—	60,7	68,4	80,0	—	84,4	97,0
Addition de 1/1.000 d'hydroquinone au temps 10.000 (courbe 5)	$\frac{dp}{dt}$	0,025	0,027	0,160	0,020	0,011	0,006	0,004	0,001
	$b \times 10^6$	0,63	0,93	0,83	0,22	0,09	0,08	—	0,03
	$\frac{p_0 - p}{p_0} \times 10^2$	10,7	25,1	64,4	68,1	70,2	72,4	—	74,9

Ces résultats montrent clairement que :

1° au départ, une proportion de 1/5.000 d'hydroquinone est plus que suffisante pour empêcher l'oxydation du produit;

2° si l'on ajoute l'hydroquinone quand l'oxydation de l'acide abiétique est déjà fortement avancée la même quan-

tité d'hydroquinone ne fait plus que ralentir momentanément l'oxydation, mais ne l'arrête plus; il faut à ce moment 1/1.000 d'hydroquinone pour obtenir une action antioxygène nette.

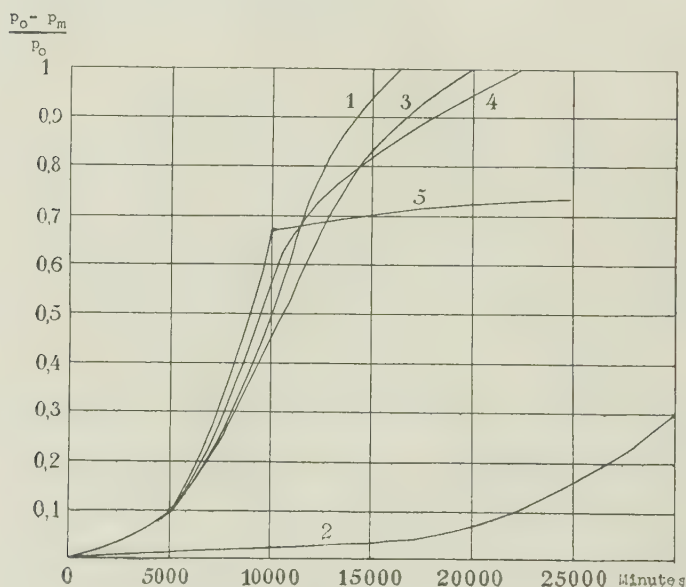


FIG. 13.

Nous voyons ainsi que la proportion d'hydroquinone nécessaire pour arrêter l'oxydation de l'acide abiétique est d'autant plus grande que l'oxydation est plus avancée, c'est-à-dire que la proportion de l'oxyde autocatalyseur (AO) est plus élevée. Quant à la façon dont l'antioxygène agit sur (AO) on peut admettre : ou bien que cette action est purement catalytique ou bien qu'elle est due à une combinaison ou à une association moléculaire de (AO) et de l'antioxygène. Dans cette dernière hypothèse (association équimoléculaire), il est aisé de calculer qu'au moment où l'on ajoute l'antioxygène, la proportion de molécules actives est au maximum de 2 p. 100 des molécules AO totales.

Deuxième vérification. — Si notre hypothèse est exacte l'antioxygène doit agir de la même manière sur un catalyseur d'oxydation de la même famille que AO. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'abiétate de cobalt agit sur l'oxydation au moyen de sa combinaison avec l'oxyde primaire AO. Nous avons donc cherché combien il faut d'hydroquinone pour arrêter l'oxydation, à pression constante, d'une solution xylénique d'acide abiétique additionnée d'une proportion connue d'abiétate de cobalt.

Avec 1 p. 100 (à l'état d'abiétate) il suffit de 1/1.000 d'hydroquinone au début pour empêcher le départ de l'oxydation. Mais si on laisse l'oxydation partir et atteindre la vitesse maxima avant d'ajouter l'hydroquinone, il faut 1,4 à 1,6 p. 100 d'hydroquinone pour arrêter l'oxydation. Avec 0,5 p. 100 de cobalt, la proportion d'hydroquinone nécessaire est réduite de moitié.

Donc comme dans l'oxydation directe de l'acide abiétique et beaucoup plus nettement ici, la proportion d'hydroquinone nécessaire pour arrêter l'oxydation croît avec la vitesse d'oxydation, c'est-à-dire avec la proportion de l'autocatalyseur, et est proportionnelle à la quantité d'abiétate de cobalt.

Dans le cours de cette étude nous avons eu notre attention attirée par des changements très nets de coloration produits par l'addition d'hydroquinone dans les solutions étudiées. Avant toute oxydation, la solution catalysée par l'abiétate de cobalt est d'une couleur violette; au maximum de vitesse d'oxydation elle devient brun verdâtre, puis lorsqu'on a ajouté une quantité d'hydroquinone suffisante pour arrêter l'oxydation, elle vire au rouge violacé. Nous avons étudié les spectres d'absorption de ces diverses solutions en vue de préciser le mécanisme de la catalyse.

La figure 14 représente les spectres d'absorption obtenus.

Nous avons déjà vu dans le chapitre précédent que l'abiétate de cobalt faiblement acide présente trois bandes d'absorption entre $460\text{ m}\mu$ et $570\text{ m}\mu$ et que la solution d'abiétate

de cobalt et d'acide abiétique présente une large bande couvrant tout le spectre en deçà de $500\text{ m}\mu$. Cette bande est encore plus large et obscure pour la solution abiétate de Co + abiétate acide oxydé.

L'addition d'hydroquinone en excès dans ces deux dernières solutions fait disparaître la bande d'absorption complémentaire. On retombe sur le spectre d'absorption de l'abiétate neutre (spectres 4 et 6).

Comme ni l'acide abiétique ni les produits d'oxydation ne donnent de bandes d'absorption dans le spectre visible, nous pouvons interpréter ces résultats de la façon suivante :

1° La bande noire au-dessous de $500\text{ m}\mu$ observée dans le

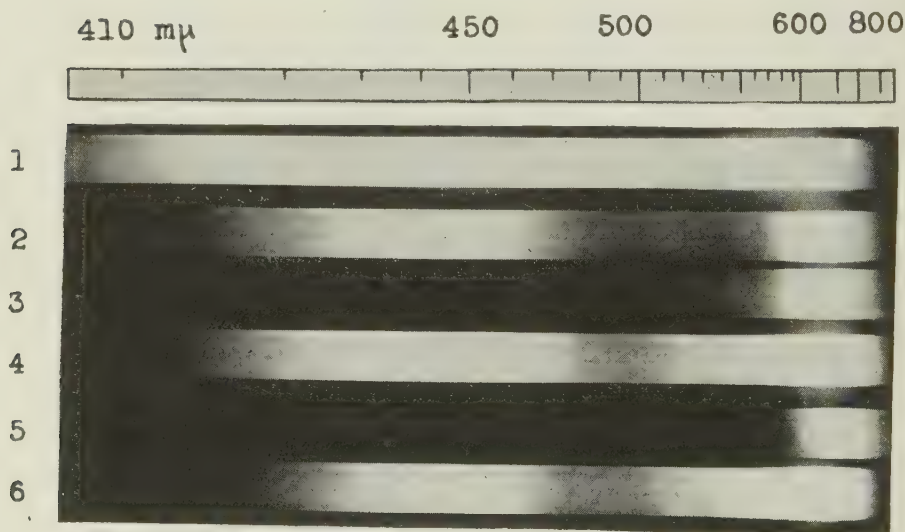


FIG. 14.

1. Spectre de la lumière blanche. — 2. Spectre de l'abiétate de cobalt (faiblement acide). — 3. Spectre de l'abiétate de cobalt + acide abiétique. — 4. Spectre de l'abiétate de cobalt + acide abiétique + hydroquinone. — 5. Spectre de l'abiétate de cobalt + acide abiétique oxydé. — 6. Spectre de l'abiétate de cobalt + acide abiétique oxydé + hydroquinone.

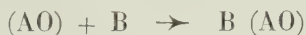
spectre abiétate + acide abiétique oxydé est due à une association entre l'abiétate de cobalt et un des constituants de

l'acide abiétique oxydé. La proportion de cette combinaison croît avec la quantité de produits d'oxydation; il y en a une faible quantité dans l'abiétate acide qui contient toujours un peu de produits oxydés et il est abondant dans l'abiétate acide oxydé;

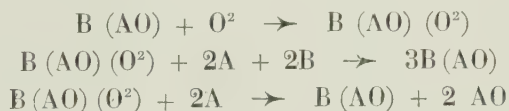
2° L'effet de l'hydroquinone est de détruire cette combinaison colorée ou de la transformer en une nouvelle combinaison qui ne présente plus que les bandes d'absorption de l'abiétate de cobalt. Ce changement ne se produit que progressivement, montrant que la réaction est assez lente. Comme il y a peu de chance pour qu'une combinaison hydroquinone + abiétate de cobalt ait le même spectre que l'abiétate, et comme la proportion d'hydroquinone dépend du degré d'oxydation, il y a tout lieu de croire que l'hydroquinone se combine à l'oxyde AO en libérant l'abiétate de cobalt.

Ceci nous permet d'expliquer d'une façon simple le mécanisme de la catalyse prooxygène et de l'action antioxygène dans le cas d'une autocatalyse et avec des catalyseurs des types abiétate de cobalt et hydroquinone.

1. Le catalyseur prooxygène B (abiétate de cobalt) se combine à l'oxyde primaire (AO) en donnant une combinaison très active B (AO)



qui forme un peroxyde B (AO) (O²) qui réagit sur les autres molécules de A en les oxydant et en régénérant B (AO) lorsque tout le catalyseur est combiné.



2. L'antioxygène C réagit sur la combinaison B (AO) en régénérant B et en fixant AO dans une combinaison CAO inactive.



Dans l'autoxydation sans catalyseur, il y aura simplement combinaison de C avec l'oxyde actif (AO) pour donner CAO inactif.



Dans l'autoxydation avec catalyseur du type osmium, nous avons vu (chapitre II) que l'hydroquinone ralentit un peu l'oxydation sans jamais l'arrêter. Cela se comprend aisément, puisque dans ce cas il n'y a pas combinaison du catalyseur avec AO.



L'hydroquinone peut agir sur les molécules actives de AO et ralentir légèrement la réaction, en supprimant l'autocatalyse du corps A, mais ne peut en aucune façon paralyser l'action du catalyseur B.

ACTION ANTIOXYGÈNE D'UN ACCEPTEUR D'OXYGÈNE NON AUTOXYDABLE SUR UNE AUTOCATALYSE.

L'oxydation induite, c'est-à-dire l'oxydation de corps inoxydables directement par l'air par des corps autoxydables, a été longuement étudiée. Schonbein ⁽¹⁾ a été le premier à observer l'activation de l'oxygène en étudiant la décoloration d'une solution d'indigo agitée à l'air avec du phosphore. De nombreux chimistes, parmi lesquels il faut citer Traube (1893), Van't Hoff (1895), Bodlander (1896), Manchot (1900), Engler (1900), ont étudié l'oxydation induite de nombreuses substances. C'est surtout W. P. Jorissen et ses élèves qui ont entrepris une étude précise de ce phénomène. Déjà, en 1896, Jorissen ⁽²⁾ avait déterminé la quantité d'indigo qui est décolorée par des poids connus de triéthylphosphine et de benzaldéhyde. En 1897 ⁽³⁾, il montre qu'une solution d'arsénite de potassium, qui en présence d'un excès

(1) Schonbein. *Kessler., Ann. Physik.*, 119, 218 (1863).

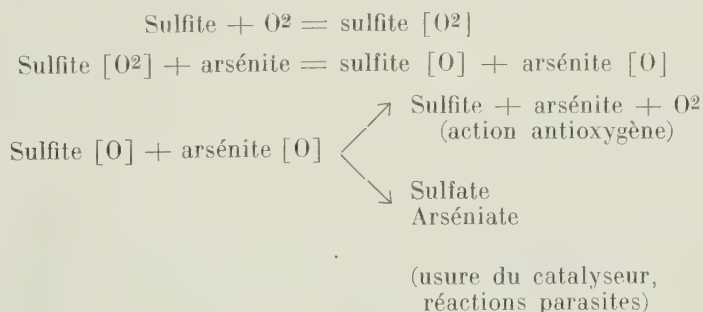
(2) Jorissen. *Ber.*, 29, 1707 (1896); *Z. physik. Chem.*, 22, 34 (1897).

(3) Jorissen. *Z. Physik. Chem.*, 23, 667 (1897).

de bicarbonate de potassium est inoxydable par l'air, s'oxyde lorsqu'elle est additionnée de sulfite de sodium. Beaucoup plus tard, en 1924, Jorissen a repris ce travail en collaboration avec Van den Pol (1) et étudié l'oxydation par le sulfite de sodium d'une solution d'antimonite de sodium. Dans tous ces essais effectués avec un excès d'accepteur, par rapport à l'inducteur, la quantité d'oxygène absorbé par l'accepteur est voisine de celle qui est absorbée par l'inducteur et la vitesse d'oxydation du mélange est beaucoup plus faible que la vitesse d'oxydation de l'inducteur seul.

Dans des recherches récentes, effectuées avec le sulfite de soude comme inducteur et divers alcools comme accepteurs, Jorissen et Belinfante (2) signalent des inductions (c'est-à-dire le pourcentage d'oxygène absorbé par l'accepteur par rapport à l'oxygène absorbé par l'inducteur) de 147 p. 100 pour la glycérine, 128 p. 100 pour l'érythrite. Tout récemment Belinfante (3) qui a étudié de nombreux inducteurs et une foule d'accepteurs signale également quelques inductions supérieures à 100 p. 100.

Moureu et Dufraisse (4) ont cherché à expliquer l'oxydation induite au moyen de leur théorie générale de l'action antioxygène. Voici par quelles réactions ils expliquent les phénomènes observés par Jorissen dans l'oxydation induite de l'arsénite de potassium par le sulfite de sodium.



(1) Van den Pol. *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 43, 582 (1924) et 44, 805 (1925).

(2) Jorissen et Belinfante. *Rec. trav. chim.*, Pays-Bas, 48, 711 (1929).

(3) Belinfante. Thèse, Leiden (1933).

(4) Moureu et Dufraisse. *Rec. trav. chim.*, Pays-Bas, 48, 643 (1924).

Cette théorie des peroxydes antagonistes donne une explication logique de l'action antioxygène mais ne permet pas d'expliquer les inductions supérieures à 100 p. 100. En effet, lorsqu'il y aura un gros excès d'arsénite par rapport au sulfite, il ne pourra se former au maximum qu'une molécule d'arséniate pour une de sulfate.

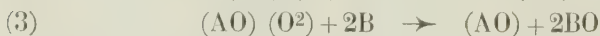
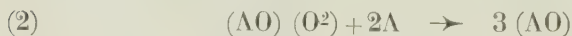
Il nous a semblé qu'en faisant intervenir les phénomènes autocatalytiques il était possible d'expliquer plus facilement le mécanisme de l'oxydation induite.

Soient A l'inducteur, et B l'accepteur.

Le peroxyde (AO) (O²) formé dans la réaction :



pourra céder son oxygène à A et à B



Plus le corps B fixera d'oxygène, moins il y aura d'oxyde catalyseur (AO) de formé et plus l'action antioxygène sera grande. La diminution de vitesse d'oxydation s'explique donc simplement par la réaction (3).

On remarque également que si l'accepteur B est en gros excès par rapport à l'inducteur A la réaction (3) se produira de préférence à la réaction (2), la vitesse d'oxydation sera très lente et le corps B pourra fixer près de deux atomes d'oxygène, alors que A en fixera un. On peut expliquer ainsi les inductions bien supérieures à 100 p. 100 observées par les divers auteurs.

ACTION ANTIOXYGÈNE MUTUELLE DE DEUX CORPS AUTOXYDABLES.

Si deux peroxydes peuvent devenir antagonistes, ainsi que le supposent Moureu et Dufraisse, on doit pouvoir réaliser dans certaines conditions une action antioxygène en faisant réagir l'un sur l'autre deux corps capables de donner des peroxydes par oxydation directe et par conséquent

autoxydables. Il se peut, aussi, que les peroxydes réagissent sur les molécules non encore oxydées des deux corps en présence et créent une action prooxygène. Ces deux évolutions possibles des peroxydes sont prévues dans la théorie générale de Moureu et Dufraisse relative aux phénomènes catalytiques.

Nous avons entrepris une série d'essais pour mettre en évidence l'action antioxygène des peroxydes antagonistes dans le cas des corps autoxydables. Pour cela nous avons oxydé deux par deux différents corps autoxydables en faisant varier les concentrations de chacun d'eux.

Les terpènes n'ont pas présenté d'action antioxygène mutuelle, et cela était à prévoir, car lorsqu'on oxyde de l'essence de térébenthine de Bordeaux composée principalement de pinène et de nopinène on constate que la vitesse d'oxydation de l'essence est du même ordre de grandeur que celles de ses constituants.

Voici par exemple un essai effectué avec du pinène et du carène avec diverses concentrations.

TABLEAU XXXVI

Temps en heures	Pinène		Pinène + $\frac{1}{1.000}$ carène		Pinène + $\frac{1}{10}$ carène		Pinène + $\frac{1}{2}$ carène	
	$p_{24^{\circ}}$	$\frac{dp}{dt}$	$p_{24^{\circ}}$	$\frac{dp}{dt}$	$p_{24^{\circ}}$	$\frac{dp}{dt}$	$p_{24^{\circ}}$	$\frac{dp}{dt}$
0	723	—	736	—	733	—	729	—
1,25	721	1,6	734	1,6	731	1,6	722	5,6
40,20	650	1,8	653	2,1	583	3,8	434	7,4
44,00	635	3,9	637	3,7	556	7,1	360	19,5
62,40	590	2,3	589	2,6	479	4,2	158	11,0
85,40	536	2,3	534	2,3	398	3,4	54	4,4
150,80	398	2,1	410	1,9	211	2,9	—	—
210,30	292	1,8	323	1,5	89	2,0	—	—
365,30	119	1,1	181	0,9	—	—	—	—

En faisant agir, au contraire, une aldéhyde sur un carbure éthylénique, on observe une action antioxygène très nette.

Le tableau XXXVII indique les résultats que nous avons obtenus avec l'aldéhyde benzoïque et le carène avec diverses concentrations de chaque corps.

TABLEAU XXXVII

Temps en heures		0	0,80	15,25	23,50	71,50
Carène 1	$p_{25^{\circ}}$	713	703	364	150	42
	$\frac{dp}{dt}$	—	16,0	23,2	26,0	2,2
Carène 0,999	$p_{25^{\circ}}$	734	726	488	280	47
	$\frac{dp}{dt}$	—	16,0	16,1	35,2	4,8
Aldéh. benz. . . . 0,001	$p_{25^{\circ}}$	730	726	591	470	47
	$\frac{dp}{dt}$	—	8,0	9,1	14,7	8,8
Carène 0,99	$p_{25^{\circ}}$	738	733	563	419	—
	$\frac{dp}{dt}$	—	10,0	11,5	17,5	—
Aldéh. benz. . . . 0,1	$p_{25^{\circ}}$	745	743	686	614	272
	$\frac{dp}{dt}$	—	4,0	3,8	8,07	7,1
Carène 0,5	$p_{25^{\circ}}$	745	745	726	697	517
	$\frac{dp}{dt}$	—	0	1,3	3,5	3,7
Aldéh. benz. . . . 0,9	$p_{25^{\circ}}$	706	639	227	44	—
	$\frac{dp}{dt}$	—	134	270	28,2	—
Carène 0,01	$p_{25^{\circ}}$	648	580	190	40	—
	$\frac{dp}{dt}$	—	136	265	8,2	—
Aldéh. benz. . . . 1	$p_{25^{\circ}}$	—	—	—	—	—
	$\frac{dp}{dt}$	—	—	—	—	—

On remarque une très forte action antioxygène pour l'aldéhyde benzoïque additionnée de 1/10 de carène. Cette action antioxygène est encore importante pour des quantités égales de carène et d'aldéhyde; elle diminue progressivement lorsque la quantité d'aldéhyde décroît. La théorie des peroxydes antagonistes paraît donner ici une bonne explication du phénomène.

CHAPITRE IV

LES PRODUITS DE L'AUTOXYDATION

Après l'étude du mécanisme de l'autoxydation, il était intéressant d'étudier les produits de cette oxydation. Nous examinerons rapidement dans ce chapitre l'état de nos connaissances sur les produits d'oxydation des deux principaux corps dont nous avons étudié le mécanisme d'oxydation : l'acide abiétique et le pinène.

Pour des corps comme les aldéhydes, il a été depuis longtemps démontré que l'oxydation par l'air de ces produits conduit quantitativement aux acides correspondants avec formation intermédiaire de peroxydes dont certains comme ceux de benzoyle et de furfuryle ont été isolés.

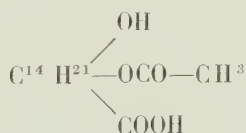
Pour les corps à liaisons éthyléniques comme l'acide abiétique et les terpènes, la recherche des produits d'oxydation est beaucoup plus difficile, car ces corps peuvent fixer jusqu'à quatre atomes d'oxygène et conduisent à de très nombreux dérivés généralement incristallisables. C'est ainsi que l'oxydation de l'acide abiétique par l'oxygène en présence d'abiétate de cobalt nous a donné un produit amorphe de composition voisine de $C^{20}H^{30}O^4$ qui a résisté à tous nos essais en vue de le faire cristalliser.

Les produits d'oxydation de la colophane par l'air ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Henriques ⁽¹⁾ a montré que l'indice d'éther que présentent certaines résines est

(1) Henriques. *Chim. Rev. Uber. die Fett. und harzindustrie*, t. V, p. 106. III.

attribuable à la fraction de celles-ci, qui est insoluble dans l'éther de pétrole. Fahrion ⁽¹⁾ a montré que cette fraction est constituée par les produits d'oxydation à l'air de la colophane auxquels il attribue les formules $C^{20}H^{30}O^4$ et $C^{20}H^{30}O^6$ et qui sont susceptibles de perdre aisément une molécule d'eau. Labatut ⁽²⁾ a également étudié l'oxydation à l'air dans diverses conditions de température et de pression de la colophane de Bordeaux.

Dupont et Dubourg ⁽³⁾, au lieu d'étudier la colophane qui est un mélange très complexe d'acides résiniques, sont partis d'un acide abiétique bien défini préparé par isomérisation chlorhydrique de la colophane et recristallisé plusieurs fois jusqu'à pouvoir rotatoire constant. Cet acide abiétique exposé à l'air pendant plusieurs années leur a donné un produit amorphe, jaune clair, insoluble dans l'éther de pétrole. L'indice d'acide et l'analyse de ce produit semblent indiquer une formule voisine de $C^{17}H^{26}O^5$. Un chauffage vers 130° entraîne l'élimination d'une molécule d'eau indiquant la présence d'un groupe oxhydryle facilement déshydratable. La saponification du produit d'oxydation qui demande deux fois plus de soude que la neutralisation du groupe carboxyle a donné de l'acide acétique et un produit jaune brun incristallisable dont la formule déterminée par l'analyse et l'indice d'acide paraît être $C^{15}H^{22}O^3$. Une déshydrogénation du produit d'oxydation par le soufre n'a pas donné de rétène, ce qui indique l'absence du noyau phénanthrénique. Les auteurs pensent que ce produit serait un monoacide glycol ayant une fonction alcoolique acétylée et dont la formule serait :



(1) Fahrion. *Zeit. Ang. Chem.*, p. 1197, 1208 (1901), et p. 356, t. XX (1907).

(2) Labatut. *Soc. Sc. Phys. et Nat.*, Bordeaux, 19 février 1903.

(3) Dupont et Dubourg. *Bull. Inst. du Pin*, p. 205 (1928).

L'étude de la composition des produits d'oxydation de l'essence de térébenthine ou plus simplement du pinène a été abordée par de nombreux auteurs mais est loin d'être complète.

On peut classer les produits d'oxydation du pinène en quatre catégories :

1° des peroxydes ⁽¹⁾ qui sont décelables par la décoloration de la solution de sulfate d'indigo ou la mise en liberté de l'iode de l'iodure de potassium, et qui, jusqu'à présent, n'ont pas pu être isolés.

2° du sobrérol ou hydrate de pinol (I) qui se sépare en longues aiguilles sur les parois des vases contenant l'essence de térébenthine oxydée par l'air humide, et qui est depuis longtemps connu ⁽²⁾.

Il est produit, comme l'a montré Prilejaeff ⁽³⁾, par hydratation de l'oxyde de l' α -pinène (II).

3° de la verbénone (III) isolée par Blumann et Zeitschel ⁽⁴⁾



de l'essence de térébenthine grecque abandonnée six mois en présence d'air et d'eau à l'obscurité, et par Wienhaus et Schumm ⁽⁵⁾ dans les produits de l'oxydation catalytique du pinène par l'osmium colloïdal.

(1) Engler et Weissberg. *Ber.*, 31, 3046. — Engler, *Ber.*, 33, 1090. — Berthelot. *Ann. Chim.* (3), 58, 426.

(2) Sobrero. *C. R.*, 33, 66. — Armstrong, *Chem. Zeit.*, 838 (1890). — Wallach. *Ann. d. Chem.*, 259, 315 (1890).

(3) Prilejaeff et Verchuk. *Journ. Soc. Chim. Rus.*, 61, 445 (1929).

(4) Blumann et Zeitschel. *Ber.*, 46, 1179 (1913).

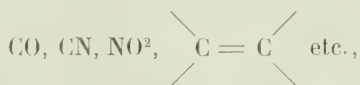
(5) Wienhaus et Schum. *Ann. der. Chem.*, 439, 20 (1924).

4° des produits divers : acide formique, acide acétique, acide camphorique ⁽¹⁾, eau oxygénée ⁽²⁾ qui se trouvent en très faible quantité, à côté d'une grosse masse de produits d'oxydation à fonction acide plus ou moins polymérisés, dont le point d'ébullition est compris entre 100° et 250° sous 15 mm. et qui n'ont pas été jusqu'à présent identifiés.

L'étude des produits d'oxydation du pinène montrent donc que la molécule de pinène présente deux points facilement oxydables :

1° la double liaison qui fixe un atome d'oxygène pour donner l'oxyde d'éthylène correspondant qui par hydratation conduit au sobrérol;

2° Le groupe méthylénique CH² placé en α par rapport à la double liaison et dont l'oxydation conduit à la verbénone. Cette oxydation du groupe méthylénique du pinène voisin de la double liaison n'est connu que dans le cas de l'oxydation par l'oxygène libre. Nous avons cherché si d'autres réactifs réputés comme oxydant les groupes CH² activés par le voisinage de groupes électronégatifs



étaient capables d'oxyder le pinène de la même façon.

Les récents travaux de Riley ⁽³⁾ ayant montré que l'oxyde sélénieux SeO² possédait justement la propriété d'oxyder les groupes CH² activés, nous l'avons fait réagir sur le pinène et, conformément à notre attente, nous avons obtenu de la verbénone. Cela nous a conduit à étudier l'action de l'oxyde sélénieux, encore assez peu connue, sur différents corps, en particulier sur les terpènes.

(1) Papasogli, *C. R.*, 1548 (1888).

(2) Schaer. *Ber.*, 6, 406; Radenovitch, *Ber.*, 6 (1908); Kingzett. *Mon Scient.*

(3), 7, 709.

(3) Riley, Morley et Friend. *Chem. Soc.*, p. 1875 et 2342 (1932).

CHAPITRE V

LES OXYDATIONS PAR L'OXYDE SELENIEUX

Avant d'entreprendre l'exposé de nos recherches sur l'action oxydante de l'oxyde sélénieux, nous résumerons ici les travaux de Riley, Morley et Friend sur cette question.

Travaux de Riley, Morley et Friend.

Riley et ses collaborateurs ont étudié l'action de l'oxyde sélénieux sur plusieurs aldéhydes et cétones, sur certains carbures non saturés : éthylène, propylène, acétylène et sur l'éthane.

ACTION DE SeO_2 SUR LES CÉTONES.

1° *Acétone*. — L'oxyde sélénieux agit sur l'acétone en oxydant un des groupes CH_3 pour donner le méthylglyoxal.



Les auteurs chauffent à reflux pendant trois ou quatre heures un excès d'acétone (2 l.) avec l'oxyde sélénieux (400 g.). Le produit de la réaction est soumis à une distillation fractionnée et on obtient du méthylglyoxal (50 g.) contenant un peu d'eau qui passe entre 54 et 70 degrés sous 50 millimètres.

2° *Acétophénone*. — L'acétophénone (220 g.) est chauffée à reflux pendant deux heures avec l'oxyde sélénieux (100 g.). Le produit de la réaction est extrait à l'eau bouillante. Par refroidissement, il se dépose des cristaux blancs d'hydrate

de phénylglyoxal légèrement souillés de sélénium rouge, que l'on fait recristalliser dans l'alcool. Le rendement (calculé par rapport à SeO_2 atteint 50 p. 100.

On peut aussi entraîner à la vapeur d'eau le produit de l'oxydation et l'extraire à l'éther.

3° *Méthyléthylcétone*. — En vue de déterminer si l'attaque par l'oxyde de sélénium se faisait sur le groupe méthylique ou sur le groupe méthylénique voisins l'un et l'autre du groupe carbonyle, les auteurs ont étudié l'oxydation de la méthyléthylcétone $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$. En opérant comme pour les essais précédents, ils ont obtenu un rendement de 22 p. 100 en éthylglyoxal à 80 p. 100 de pureté et un rendement de moins de 1 p. 100 en diacétyle.

4° *Diéthylcétone*. — La diéthylcétone est attaquée par SeO_2 et donne du méthyléthylglyoxal que l'on a caractérisé par le sel de nickel de sa dioxime (f. 280°).

5° *Propiophénone*. — L'oxydation a été faite en utilisant l'oxyde sélénieux en solution dans l'alcool éthylique. Le rendement en phénylméthylglyoxal (à 90 p. 100 de pureté) est de 50 p. 100 (calculé d'après la quantité de SeO_2 utilisé).

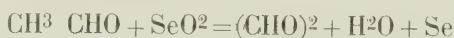
6° *Cyclohexanone*. — L'oxyde sélénieux en solution alcoolique a été chauffé à reflux pendant deux heures avec la cyclohexanone. Après distillation de l'alcool au bain-marie, le produit de la réaction a été distillé sous pression réduite et traité par 3 fois son volume d'une solution de potasse à 0 degré. La cyclohexanedione combinée à la potasse sous sa forme énolique a été libérée par l'acide chlorhydrique froid et extraite de l'éther. Le rendement en cyclohexane 1.2.dione est de 35 p. 100.

7° *Cyclopentanone*. — La cyclopentanone traitée de la même manière que la cyclohexanone n'a donné que 7 p. 100 de cyclopentane 1.2.dione. Une grosse partie de cette dicétone est probablement oxydée elle-même par SeO_2 .

8° *Menthone*. — Le même traitement appliqué à la menthone a donné 15 p. 100 de diosphénol ou camphre de Bucco,

ACTION DE SeO_2 SUR LES ALDÉHYDES.

1° *Acétaldéhyde*. — Le groupement CH_3 voisin du groupement carbonylé de l'acétaldéhyde est facilement oxydé par SeO_2 suivant la réaction :



L'opération peut être faite soit à l'autoclave sans dépasser 60 à 80 degrés, soit au tube en faisant passer les vapeurs d'acétaldéhyde sur une couche mince de SeO_2 chauffé à 230 degrés.

Le rendement en glyoxal déterminé par formation de la diphenylhydrazone est d'environ 90 p. 100.

2° *Propaldéhyde*. — La propaldéhyde chauffée quatre heures à reflux avec SeO_2 a donné 30 p. 100 de méthylglyoxal pur que l'on a séparé par distillation dans le vide ($E_{25 \text{ mm}} = 46$ degrés).

3° *n-Butaldéhyde*. — De la même manière on a obtenu avec la n-butaldéhyde 43 p. 100 d'éthylglyoxal.

4° *Phénylacétaldéhyde*. — Avec la phénylacétaldéhyde on obtient 33 p. 100 de phénylglyoxal que l'on extrait par l'eau bouillante.

5° *Lévuiose*. — La lévuiose donne, avec une solution acide d'oxyde de sélénium, un précipité de sélénium rouge qui peut servir à le caractériser, cette réaction n'ayant pas lieu avec les autres sucres : glucose, lactose, maltose.

ACTION DE SeO_2 SUR LES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES.

1° *Ethylène*. — L'oxyde sélénieux est placé dans un ballon relié par l'intermédiaire d'un système desséchant à potasse et chlorure de calcium à un gazomètre contenant l'éthylène. La réaction, qui est très lente à la température ambiante, atteint une vitesse appréciable à 43/53 degrés et est maximum vers 120/150 degrés. La réaction est exothermique. On obtient la forme trimère du glyoxal. Si l'on mélange dans le ballon

SeO_2 avec P_2O_5 on peut obtenir la forme monomère du glyoxal.

En faisant passer C_2H_4 sur l'oxyde sélénieux placé dans un tube chauffé vers 220-240 degrés, on obtient facilement du glyoxal avec un rendement de 82,4 p. 100. On peut isoler le glyoxal par sa combinaison bisulfite, à condition d'opérer rapidement avant qu'il ne soit complètement polymérisé.

Si l'on chauffe le tube à plus de 240 degrés, l'éthylène brûle dans la vapeur de SeO_2 avec une flamme pâle.

2° *Propylène*. — Le propylène C_3H_6 traité au tube de la même façon conduit au méthylglyoxal avec un rendement de 19 p. 100 déterminé par pesée de la disemicarbazone.

ACTION DE SeO_2 SUR L'ACÉTYLÈNE.

La réduction de SeO_2 par l'acétylène ne se fait pas aussi rapidement qu'avec l'éthylène. Il se forme beaucoup de CO_2 et seulement 6 p. 100 de glyoxal.

L'acétylène brûle également à haute température dans la vapeur de SeO_2 .

ACTION DE SeO_2 SUR L'ÉTHANE.

La réduction de SeO_2 même à haute température est très faible. Il se produit un peu de glyoxal et du CO_2 .

Les auteurs ont aussi étudié l'action de SeO_2 sur le β -amylène, le triméthyléthylène, le styrène, l'aldéhyde crotonique, l'aldéhyde cinnamique. La réduction de SeO_2 ne se produit qu'à très haute température en tube scellé et les produits d'oxydation très complexes n'ont pas été étudiés.

Etude de l'action de l'oxyde sélénieux sur quelques groupes méthyléniques diversement activés.

Riley ayant étudié surtout l'action de SeO_2 sur des groupes méthyliques, nous avons étudié plus particulièrement l'oxydation des groupes méthyléniques activés par divers

groupements électronégatifs. Nous avons ainsi fait réagir l'oxyde sélénieux sur des corps présentant :

- 1° Un CH^2 activé par une double liaison (pinène, nopiène);
- 2° Un CH^2 activé par deux doubles liaisons (diphénylméthane, fluorène);
- 3° Deux CH^2 activés par une double liaison (carvomenthène, limonène, carène);
- 4° Un CH^2 activé par un groupe carbonyle (camphre);
- 5° Un CH^2 activé par un groupe nitrile CN (cyanure de benzyle).

PRÉPARATION DE L'OXYDE SÉLÉNIEUX SeO_2 .

Nous avons préparé l'oxyde sélénieux par la méthode de Meyer⁽¹⁾ qui consiste à brûler le sélénium pulvérisé ordinaire dans un courant d'oxygène chargé de vapeurs d'acide nitrique. Le sélénium est placé dans une nacelle de porcelaine introduite à une des extrémités d'un tube en pyrex de 1 m. de long et de 3 cm. de diamètre chauffé sur une petite grille. Le sélénium brûle avec une flamme bleue dans un courant d'oxygène qui a barboté au préalable dans un flacon de Durand contenant de l'acide nitrique concentré. L'oxyde formé est entraîné par le courant gazeux et vient se déposer sur les parties froides du tube. Si le courant d'oxygène est suffisamment fort, on obtient un oxyde sublimé en belles aiguilles blanches que l'on retire facilement du tube.

I. — *Oxydation par SeO_2 des carbures ayant un groupement méthylénique activé par une double liaison.*

Nous avons, en collaboration avec M. Dulou⁽²⁾, étudié l'action de l'oxyde sélénieux sur deux carbures terpéniques ayant

(1) Meyer. *Ber.*, 55, 2082 (1922).

(2) R. Dulou. *Contribution à l'étude des cétones terpéniques*. Thèse à l'impression.

un groupe CH^2 activé par une double liaison : le pinène et le nopinène.

ACTION DE SeO_2 SUR LE PINÈNE.

L'oxyde sélénieux réagit avec beaucoup de facilité sur le pinène. La réaction est fortement exothermique.

111 g. de SeO_2 sont dissous dans 200 cm^3 d'alcool éthylique. A cette solution on ajoute progressivement (de façon à éviter l'emballement de la réaction) 136 g. de pinène α d'Alep

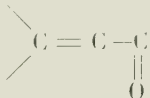
$$d_{45} = 0,8630 \quad n_{\text{D}}^{16,5} = 1,4715 \quad \alpha_j^{10\text{cm}} = + 41^{\circ}83$$

On chauffe quatre à cinq heures à reflux au bain-marie et après filtration du sélénium rouge qui a abondamment précipité, on entraîne à la vapeur d'eau l'alcool et le produit d'oxydation.

On obtient ainsi, une huile jaune (55 g.) à odeur d'essence grasse que l'on fractionne par distillation dans le vide. La presque totalité du produit (52 g.) passe entre 103 et 105 degrés sous 18 millimètres et possède les caractéristiques suivantes qui sont celles de la verbénone :

$$d_{45} = 0,9760 \quad n_{\text{D}}^{15} = 1,5020 \quad \alpha_j^{10\text{cm}} = + 16^{\circ}40$$

Réfraction moléculaire (calculée en tenant compte de l'exaltation de 0,83 due aux doubles liaisons conjuguées



et de 0,40 due au noyau bicyclique) :

$$R_{\text{M}} \text{ trouvée} = 45,30;$$

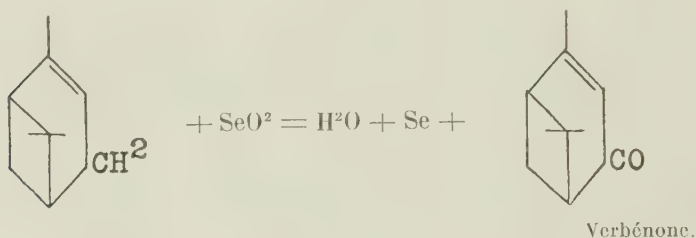
$$R_{\text{M}} \text{ calculée} = 44,75.$$

Semicarbazone : F. 208-209°. — L'épreuve du mélange avec la semicarbazone de la verbénone extraite de l'essence grasse n'accuse pas de dépression du point de fusion.

Spectre Raman. — Nous avons fait le spectre Raman de ce produit ainsi que celui de la verbénone que nous avons extraite du pinène oxydé à l'air par la méthode de Blumann et Zeitchel⁽¹⁾. Les deux spectres possèdent exactement les mêmes raies, en particulier les raies 1620 et 1682 qui caractérisent respectivement la double liaison éthylénique et la double liaison du groupe carbonyle.

Un dosage de groupe OH par un magnésien n'a pas décelé de quantité appréciable d'alcool terpénique.

Le produit d'oxydation du pinène par SeO_2 est donc bien de la verbénone; la réaction peut s'écrire de la façon suivante :



Cette méthode donne un rendement de 35 p. 100. Nous avons cherché à améliorer ce rendement, en utilisant un excès de pinène, par rapport à SeO_2 . Nous avons opéré de la manière suivante :

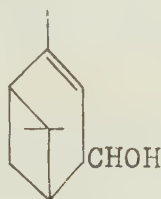
A 800 g. de pinène α placés dans un ballon de 3 litres muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome on ajoute progressivement une solution de 333 g. de SeO_2 dans 300 cm^3 d'alcool. On chauffe à reflux quatre heures. On filtre le sélénium précipité et on entraîne à la vapeur d'eau. Par distillation dans le vide on obtient 345 g. d'un liquide incolore à odeur de verbénone, passant de 100 à 110 degrés sous 18 millimètres. Les caractéristiques de ce produit sont :

$$d_{25} = 0,9660 \quad n_D^{22} = 1,4969 \quad \alpha_j^{10\text{cm}} = + 20^{\circ}75$$

(1) Blumann et Zeitchel, *Ber.*, 46, 1179 (1913).

Le rendement calculé par rapport à l'oxyde sélénieux est de 70 p. 100.

Nous nous sommes demandés si ce rendement n'était pas dû au fait qu'une molécule de SeO_2 réagissait sur deux molécules de pinène au lieu d'une en donnant l'alcool correspondant à la verbénone, le verbénol (I).



(I)

La présence de verbénone dans le produit a été mise en évidence par la formation d'une semicarbazone (f. 208-209°) et par le spectre Raman.

La recherche du verbénol a été effectuée :

1° Par dosage du groupe OH par la méthode qui consiste à faire réagir le produit sur le bromure d'éthylmagnésium et à mesurer le dégagement d'éthane formé.

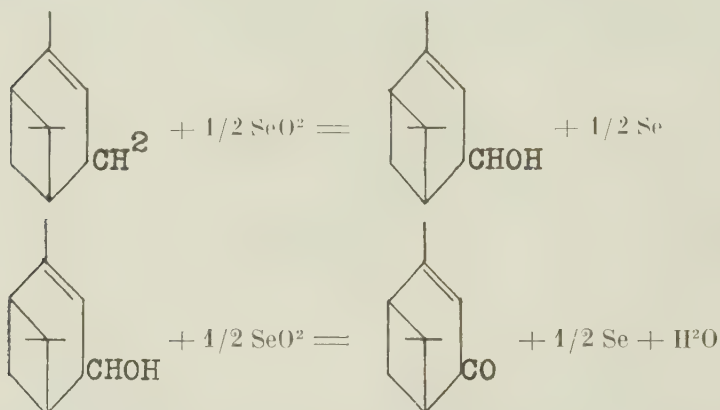
Résultats : poids de substance, 3 g. 800; volume d'éthane (corrigé), 198 cm^3 ; pourcentage de verbénol, 33,5.

2° Par acétylation à l'anhydride acétique et acétate de soude fondu et détermination de l'indice de saponification.

Produit acétylé, 5 g.; potasse alcoolique N/2 nécessaire pour la saponification, 25 cm^3 ; pourcentage de verbénol, 38,0.

3° par extraction de la verbénone au sulfite de soude et bicarbonate de soude. Le produit non fixé par le sulfite de soude (environ 40 p. 100) a été extrait à l'éther. Par oxydation chromique il a donné de la verbénone, ce qui prouve bien que l'on a affaire au verbénol.

La présence du verbénol dans le produit d'oxydation du pinène par SeO_2 nous permet de préciser le mécanisme de l'action de cet oxydant. Les réactions paraissent être les suivantes :



L'oxydation des alcools par SeO_2 que nous verrons plus loin viendra confirmer cette façon d'envisager l'action de l'oxyde sélénieux sur les groupes méthyléniques.

ACTION DE SeO_2 SUR LE NOPINÈNE.

1° *Quantités équimoléculaires de SeO_2 et de nopinène.*
136 g. de nopinène

$$\left(\alpha_j^{10\text{cm}} = -22^\circ 10 \quad d_{15} = 0,8740 \quad n_D^{20} = 1,4872 \right)$$

traités par 111 g. de SeO_2 en solution dans l'alcool éthylique ont donné 50 g. d'un liquide incolore ayant la même odeur légèrement menthée que la verbénone, et présentant les caractéristiques de la pinocarvone :

$$E_{19} = 96-98^\circ \quad d_{18} = 0,9800 \quad n_D^{18} = 1,4950$$

Réfraction moléculaire : trouvée, 44,62; calculée, 44,75.
Semicarbazone, F = 202 degrés.

2° *Excès de nopinène par rapport à SeO_2 .*

Un traitement absolument semblable à celui du pinène a donné avec une rendement de 65 à 70 p. 100 un mélange de

pinocarvone et de pinocarvéol. La pinocarvone a été caractérisée par sa semicarbazone. Le pinocarvéol a été dosé par action sur le bromure d'éthylmagnésium et mesure du volume d'éthane dégagé.

Poids de substance, 2 g. 910; volume d'éthane (corrigé), 494 cm³; quantité de pinocarvéol, 48,5 p. 100.

Il a été caractérisé par oxydation chromique en pinocarvone.

II. — *Oxydation par SeO₂ des carbures ayant un groupe méthylénique activé par deux doubles liaisons.*

Nous avons pris comme carbures de ce type le diphenylméthane et le fluorène. Ces carbures ont un CH² très activé grâce au voisinage des deux doubles liaisons des deux noyaux benzéniques. Les atomes d'hydrogène de ce CH² étant ionisables et susceptibles de donner des sels, on pouvait espérer avoir une oxydation facile par SeO₂. Or il n'en est rien. La solution alcoolique d'oxyde sélénieux ne réagit pas du tout sur ces carbures. Ce n'est qu'en faisant réagir l'oxyde sélénieux pulvérisé sur ces carbures fondus vers 200° que l'oxydation se fait facilement.

OXYDATION DU DIPHÉNYLMÉTHANE C⁶H⁵—CH²—C⁶H⁵.

30 g. de diphenylméthane (F = 26°, E = 261°) sont placés dans un matras de Kjeldahl de 400 cm³ à long col, avec 20 g. de SeO₂ pulvérisé. On chauffe doucement jusqu'à ce que toute l'eau produite par la réaction soit chassée, ce qui est fait au bout d'une demi-heure environ. Le produit refroidi est repris par l'éther et filtré. Le sélénium précipité qui est partiellement fondu reste sur le filtre, et le filtrat après évaporation de l'éther est distillé. On obtient ainsi 29 g. d'un produit liquide passant à 306-307 degrés sous 763 millimètres. Un cristal de benzophénone provoque la prise en masse de ce liquide qui possède une très grande surfusion.

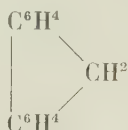
Les cristaux obtenus fondent à 46 degrés, la semicarbazone à 165 degrés.

Analyse. Subst., 0 g. 2255; CO², 0 g. 7060; H²O, 0 g. 1170.

— Trouvé, C p. 100, 85,36; H p. 100, 5,77; O p. 100, 8,87. — Calculé pour C¹³H¹⁰O : C p. 100, 85,71; H p. 100, 5,49; O p. 100, 8,80.

Le rendement en benzophénone pure atteint 90 p. 100.

OXYDATION DU FLUORÈNE.



10 g. de fluorène sont chauffés dans un petit ballon de Kjeldahl avec 7 g. 5 d'oxyde sélénieux pulvérisé jusqu'à départ complet de l'eau formée dans la réaction (demi-heure à 1 heure). Le produit obtenu refroidi est dissous dans l'éther et filtré pour enlever le sélénium précipité. On obtient ainsi environ 6 g. d'un produit qui dissous dans l'alcool, cristallise en lamelles jaunes fondant à 84 degrés.

L'oxime de ce produit a été préparée par la méthode de Schmidt et Soll ⁽¹⁾. On chauffe cinq heures au bain-marie 1 g. de fluorénone dissous dans 15 cm³ d'alcool avec 0 g. 6 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0 g. 9 de carbonate de baryum. On filtre à chaud et on lave le résidu à l'alcool. L'oxime qui cristallise par refroidissement est lavée pour enlever le chlorure de baryum formé et recristallisée dans le chloroforme. Elle fond à 192 degrés.

Analyse. Subs. : 0 g. 1716; CO², 0 g. 5430; H²O, 0 g. 0745.

— Trouvé : C p. 100, 86,24; H p. 100, 4,82; O p. 100, 8,94. — Calculé pour C¹³H⁸O : C p. 100, 86,66; H p. 100, 4,45; O p. 100, 8,89.

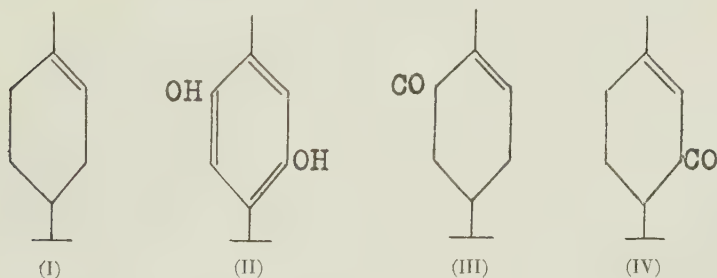
(1) Schmidt et Soll. *Ber.*, 40, 2453, 4238 (1907).

III. — *Oxydation par SeO_2 des carbures ayant deux CH^2 activés par une double liaison.*

Les carbures terpéniques monocycliques tels que le carvomenthène, le limonène, le carène, nous ont fourni des exemples de carbures ayant deux groupes méthyléniques activés par une seule double liaison. Si le mécanisme d'action est le même que pour les carbures ayant un seul CH^2 on doit s'attendre à trouver des dicétones ou, lorsque l'énolisation est possible, des diphénoles. C'est en effet les produits que nous avons obtenus avec le carvomenthène. Cependant les phénols étant facilement attaquables par SeO_2 pour donner des produits non définis, le rendement en phénols est assez faible. Pour le limonène et le carène, nous avons même eu destruction complète de tous les produits d'oxydation.

OXYDATION DU CARVOMENTHÈNE.

Le carvomenthène (I) doit donner, s'il y a attaque simultanée des 2 CH^2 , un diphénool, la thymohydroquinone (II) et s'il y a seulement attaque de l'un ou de l'autre des CH^2 deux cétones, la carvotanacétone (III) et la pipéritone (IV).



Le carvomenthène que nous avons utilisé a été préparé par hydrogénation sur le platine d'Adams du limonène. Il avait pour caractéristiques :

$$\alpha_D^{20} = -98.91 \quad n_D^{15} = 1.4585 \quad d_{15} = 0.8310$$

Nous avons fait bouillir à reflux pendant quatre à cinq heures 36 g. de carvomenthène avec une solution de 60 g. de SeO_2 dans 100 cm^3 d'alcool éthylique, le carvomenthène étant ajouté au début par petites portions, pour éviter tout emballement, la réaction étant très exothermique.

Après filtration du sélénium précipité, un entraînement à la vapeur très long (un à deux jours) suivi d'une extraction à l'éther fournit 16 g. d'un produit jaune huileux à odeur très nette de carvotanacétone. Ce produit laisse déposer des cristaux jaunes de thymohydroquinone (F. 143°).

Le produit d'oxydation, traité par la soude étendue, prend une belle couleur violette. Une extraction à l'éther dans cette solution sodique entraîne 12 g. de produits neutres à réaction cétonique. La solution sodique est traitée par l'acide sulfurique étendu jusqu'à virage au jaune puis extraite à l'éther. On obtient ainsi 4 g. d'un produit qui cristallise facilement : c'est la thymohydroquinone. La thymohydroquinone, extraite ainsi par la soude, s'altère rapidement par oxydation à l'air, alors que celle qui a précipité du produit initial se conserve sans altération.

Caractérisation de la thymohydroquinone. — Point de fusion, 143° .

Analyse. Subs. : 0 g. 1140; CO_2 , 0 g. 2998; H_2O , 0 g. 0847.

— Trouvé : C p. 100, 71,76; H p. 100, 8,27; O p. 100, 19,97. — Calculé : pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}_2$, C p. 100, 72,30; H p. 100, 8,40; O p. 100, 19,30.

Transformation en thymoquinone. — Par oxydation au chlorure ferrique nous avons obtenu des cristaux jaunes de thymoquinone fondant à 43° degrés.

Etude des produits cétoniques.

$$E_{18} = 125-130^0 \quad d_{26} = 0,9500 \quad n_D^{26} = 1,4942$$

Semicarbazone : F. 206° ; Oxime : F. 80° .

Réfraction moléculaire : trouvée, 46,57; calculée pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$, 46,65.

Analyse. Subs. : 0 g. 1712; CO₂, 0 g. 4924; H₂O, 0 g. 4570.

— Trouvé, C p. 100, 78,60; H p. 100, 10,20; O p. 100, 11,20. — Calculé pour C¹⁰H¹⁶O : C p. 100, 78,96; H p. 100, 10,52; O p. 100, 10,52.

Précipitation par H₂S. — Le produit en solution dans l'alcool avec quelques gouttes d'ammoniaque précipite à H₂S. Le précipité non recristallisé fond assez mal vers 95 degrés. La carvotanacétone traitée de la même façon donne également un précipité qui fond aussi vers 95 degrés.

Oxydation par SeO₂ de la carvotanacétone. — Si, comme semblent montrer les résultats ci-dessus, les produits cétoniques sont un mélange de carvotanacétone et de pipéritone, on doit pouvoir en oxydant de nouveau ces produits passer à la thymohydroquinone. Une oxydation par SeO₂ effectuée sur quelques grammes de produit nous a en effet donné un peu de thymohydroquinone.

De la carvotanacétone (10 g.) provenant de l'hydrogénation par le platine de la carvone nous a aussi donné de la thymohydroquinone (3 g.).

IV. — *Oxydation des cétones ayant un groupement CH² activé par un groupe carbonyle.*

OXYDATION DU CAMPHRE.

Riley a étudié plusieurs cétones parmi lesquelles une cétone terpénique, la menthone. Il n'a pas étudié le camphre qui est pourtant une cétone terpénique très importante. Nous avons cherché s'il était possible de préparer la camphoquinone en oxydant le camphre par SeO₂.

La méthode employée par Riley pour l'oxydation de la menthone qui consiste à chauffer la cétone avec une solution alcoolique de SeO₂ ne nous a donné aucun résultat, même après 8 heures d'ébullition, aussi avons-nous appliqué la méthode déjà utilisée pour le diphénylméthane et le fluorène.

50 g. de camphre sont chauffés avec 36 g. d'oxyde sélénieux bien pulvérisé dans un ballon de Kjeldahl à très long col. Au début de la réaction, une partie du camphre se sublime sur le col du ballon. On le ramène dans le ballon avec un agitateur. Au bout de peu de temps, dès qu'il s'est formé un peu de camphoquinone, le camphre ne se sublime plus et la réaction se poursuit régulièrement. On chauffe jusqu'à départ complet de l'eau, c'est-à-dire une heure environ.

Après refroidissement, on reprend la masse par l'éther et on filtre le sélénium précipité. On évapore l'éther et on obtient 43 g. de camphoquinone brute.

Une extraction à l'eau bouillante permet de séparer la camphoquinone qui est soluble dans l'eau chaude du peu de camphre non attaqué et de la petite quantité de sélénium qui reste toujours dans le produit. Par cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient de beaux cristaux jaunes fondant à 198 degrés. On obtient de cette façon environ 35 g. de camphoquinone pure, soit un rendement d'environ 65 p. 100.

Analyse. Subst. : 0 g. 2361; CO₂, 0 g. 6300; H₂O, 0 g. 1816. — Trouvé : C. p. 100, 72,70; H p. 100, 8,55; O p. 100, 18,75. — Calculé pour C¹⁰H¹⁴O² : C. p. 100, 72,30; H p. 100, 8,43; O p. 100, 19,27.

Semicarbazone : F : 226-228° (décomposition).

V. — *Oxydation des composés ayant un CH² activé par un groupement nitrile.*

Nous avons cherché à voir si le groupe CN qui est fortement électronégatif était capable d'activer un groupement méthylénique par rapport à l'oxyde sélénieux. Nous avons fait agir SeO₂ sur le cyanure de benzyle dont le CH² est activé à la fois par le groupe CN et par le noyau benzénique. Malgré cette double activation, le cyanure de benzyle n'est pas oxydé par SeO₂ en solution alcoolique. L'attaque ne se pro-

duit que lorsqu'on chauffe le cyanure de benzyle avec l'oxyde sélénieux sans solvant.

Le cyanure de benzoyle qui se forme très probablement est hydraté, et on ne recueille en fin de réaction que de l'acide benzoïque (F. 121 degrés) en assez grosse quantité.

Oxydation des alcools par l'oxyde sélénieux.

Les auteurs qui jusqu'à présent ont étudié l'action oxydante de l'oxyde sélénieux en chimie organique ont utilisé ce réactif soit solide, soit en solution dans l'alcool éthylique. Ils ont ainsi opéré toujours aux environs de la température de 80 degrés. Au cours de recherches faites en collaboration avec M. Dulou sur l'oxydation du pinène par SeO_2 , nous avons été amenés à opérer à plus haute température pour éliminer l'eau de la réaction, au fur et à mesure de sa formation. Nous avons donc cherché des solvants à plus haut point d'ébullition. Tous les alcools que nous avons dans notre laboratoire se sont montrés d'excellents solvants de l'oxyde sélénieux. C'est en cherchant à dissoudre à chaud de l'oxyde sélénieux dans de l'alcool benzylique qui bout à 206 degrés que nous avons observé une attaque violente de cet alcool caractérisée par un dépôt de sélénium noir, formation d'eau et apparition d'une forte odeur d'amandes amères décelant l'aldéhyde benzoïque.

1° OXYDATION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE. — Nous avons repris avec soin cette réaction en utilisant une quantité de SeO_2 suffisante pour déshydrogéner complètement l'alcool benzylique. Nous avons opéré avec : alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, 54 g.; SeO_2 , 28 g.

L'opération s'effectue très simplement en faisant bouillir doucement la solution de SeO_2 dans l'alcool benzylique avec un courant de CO_2 qui entraîne au fur et à mesure de sa formation l'aldéhyde formée, la soustrayant ainsi à une oxydation secondaire, soit par SeO_2 soit par l'oxygène de l'air, cette aldéhyde étant très autoxydable.

Nous avons ainsi recueilli à la sortie du réfrigérant 50 g. d'aldéhyde benzoïque, 8 cm³ 5 d'eau et un peu d'alcool benzylique inattaqué.

Le rendement de cette réaction atteint 95 p. 100.

La réaction est la suivante :



Nous avons caractérisé facilement la benzaldéhyde par sa phénylhydrazone (F. 156°) et par son oxydation en acide benzoïque (F. 121°).

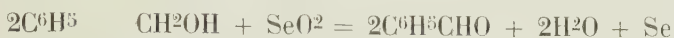
2° OXYDATION DE L'ALCOOL PHÉNYLÉTHYLIQUE $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. — Nous avons fait réagir l'oxyde sélénieux de façon analogue sur l'alcool phényléthylique, malheureusement le rendement en aldéhyde phénylacétique s'est montré bien inférieur au rendement en aldéhyde benzoïque. Nous avons obtenu environ 5 p. 100 de cette aldéhyde, bien que la quantité d'eau libérée dans la réaction ait été voisine de la quantité théorique. Il y a donc eu oxydation de l'aldéhyde en acide phénylacétique dans le milieu réactionnel. Nous avons en effet isolé cet acide en assez grosse quantité et caractérisé par son point de fusion 76 degrés.

3° OXYDATION DU BORNÉOL. — Nous avons également entrepris l'oxydation de quelques alcools secondaires terpéniques en vue d'obtenir des cétones. Nous avons étudié l'action oxydante de SeO_2 sur le bornéol et le menthol. L'oxyde sélénieux se dissout facilement dans ces alcools fondus.

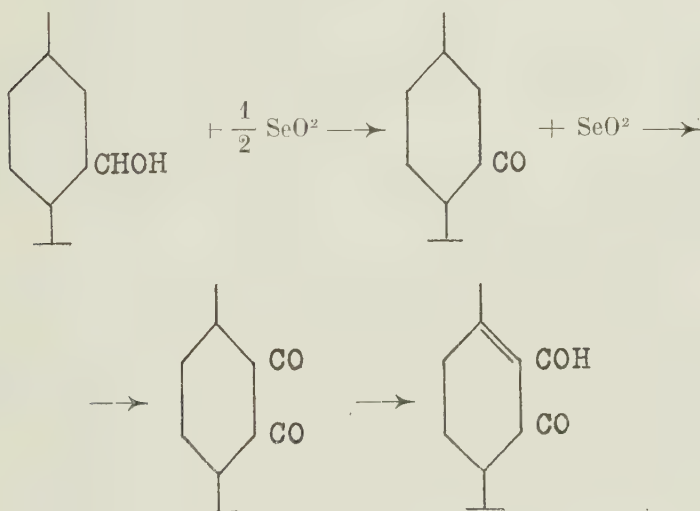
Un premier essai effectué avec la quantité de SeO_2 nécessaire pour passer au camphre nous a donné surtout de la camphoquinone, à côté de beaucoup de bornéol inattaqué. Il est évident que tout le camphre formé est à son tour oxydé en quinone dans les conditions où l'on opère. Nous avons repris cet essai en mettant la quantité de SeO_2 nécessaire pour transformer tout le bornéol en camphoquinone.

Cet essai effectué exactement comme l'oxydation du camphre que nous avons vu précédemment avec 50 g. de bornéol et 55 g. de SeO_2 nous a donné 34 g. de camphoquinone

brute. La réaction étant très violente, il est nécessaire d'ajouter l'oxyde sélénieux par petites portions pour éviter l'emballement de la réaction. On peut avoir par cette méthode de la camphoquinone pure, avec un rendement voisin de 60 p. 100.



4° OXYDATION DU MENTHOL. — Le menthol traité par SeO^2 conduit au diosphénol ou camphre de Bucco. Il se forme d'abord de la menthone qui est aussitôt oxydée en donnant la dicétone correspondante qui s'énolise en formant le diosphénol.



Après action de SeO^2 le produit repris par l'éther et filtré est extrait à la soude. De la solution sodique de couleur violette on régénère le diosphénol par l'acide sulfurique étendu. On extrait à l'éther, et, après évaporation et recristallisation, on obtient des cristaux de diosphénol (F. 82°) disemicarbazone (F. 268°). Le rendement est faible, 4 à 5 p. 100. Ce faible rendement est dû à une oxydation secondaire du diosphénol par SeO^2 dans les conditions où nous opérons,

5° OXYDATION DES ALCOOLS A BAS POINT D'ÉBULLITION. — La méthode d'oxydation des alcools par SeO_2 peut facilement être appliquée aux alcools à faible poids moléculaire. Il suffit de les porter à une température suffisante pour que la réaction s'effectue. Cette température est voisine de 200 degrés. Nous avons oxydé facilement l'alcool éthylique en acétaldéhyde, en faisant passer des vapeurs de cet alcool sur de l'oxyde sélénieux placé dans un tube chauffé à 200° au four électrique. Il se forme en même temps, comme l'a montré Riley pour l'acétaldéhyde, du glyoxal par oxydation secondaire de l'acétaldéhyde.

Mécanisme des oxydations par l'oxyde sélénieux.

Cette oxydation des alcools par l'oxyde sélénieux nous permet de préciser le mécanisme de l'action de cet oxyde sur les groupes méthyléniques activés par des groupes électro-négatifs. Nous avons vu, en effet, que l'oxyde sélénieux agissant sur le pinène et le nopinène donne un mélange d'alcools et de cétones :

verbénol et verbénone avec le pinène;
pinocarvéol et pinocarvone avec le nopinène.

De plus, M. Truchet (1) en faisant agir SeO_2 sur des carbures acétyléniques vrais, a obtenu récemment des alcools acétyléniques.

Il semble donc prouvé que l'oxydation d'un groupe CH_2 se fait en deux stades :

- 1° oxydation de CH_2 en alcool CHOH par fixation d'un atome d'oxygène;
- 2° déshydrogénation de cet alcool avec un second atome d'oxygène pour former une cétone $\text{C} = \text{O}$.

Il semble possible de rester au premier stade, tout au moins partiellement, en opérant avec un défaut d'oxyde sélénieux et à une température suffisamment basse.

(1) Truchet. *C. R.*, t. 196, p. 706 (1933).

RESUME ET CONCLUSIONS

I. — Continuant le remarquable travail de M. G. Dupont sur l'oxydation autocatalytique de l'acide abiétique, nous avons montré par une étude cinétique de l'oxydation à volume constant et à pression constante, que ce mécanisme est assez général et qu'il s'applique très bien à divers composés à liaisons éthyléniques et à plusieurs aldéhydes.

Nous avons montré aussi que les anomalies constatées avec beaucoup de ces corps étaient dues à deux facteurs : la désactivation de l'oxyde primaire AO et l'accumulation des peroxydes.

II. — Nous avons étudié l'action de deux types de catalyseurs positifs : l'abiétate de cobalt et l'osmium colloïdal sur des corps présentant l'autocatalyse dans l'oxydation, en particulier sur l'acide abiétique.

Avec un catalyseur du premier type nous avons montré que :

- a) l'oxydation a une allure autocatalytique comme l'oxydation directe, mais très accélérée;
- b) l'oxydation se fait en deux stades : le premier conduisant à un oxyde AO, le deuxième à un oxyde AO² qui subit lui-même plus lentement une oxydation plus avancée;
- c) la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la quantité de catalyseur pour les teneurs relativement élevées;
- d) pour les faibles teneurs, le catalyseur devient au contraire antioxygène.

Etudiant l'oxydation propre de l'abiétate de cobalt, nous avons montré qu'il ne s'oxydait que très lentement, tant

qu'il n'était pas en présence d'un fort excès d'acide abiétique.

Par l'étude des spectres d'absorption de diverses solutions d'abiétate de cobalt et d'acide abiétique plus ou moins oxydé, nous avons mis en évidence une association abiétate de cobalt-acide abiétique oxydé qui paraît être le véritable catalyseur de l'oxydation.

L'étude d'une catalyse par l'osmium colloïdal a permis de voir que le mécanisme de catalyse positive habituellement envisagée pour les corps oxydables sans autocatalyse, peut s'appliquer aussi aux composés oxydables autocatalytiquement.

III. — Il nous a semblé possible de classer les corps à action antioxygène en trois catégories :

- a) les corps très peu oxydables agissant par combinaison avec l'agent actif de l'autocatalyse;
- b) les corps oxydables seulement par l'oxygène des peroxydes;
- c) les corps autooxydables.

Dans une étude approfondie d'un corps antioxygène du premier type (l'hydroquinone) agissant sur un catalyseur prooxygène (l'abiétate de cobalt) nous avons démontré :

1° que l'action antioxygène de l'hydroquinone est due à une association moléculaire non active entre l'hydroquinone et l'oxyde intermédiaire qui intervient comme agent actif de l'autocatalyse;

2° que l'action prooxygène de l'abiétate de cobalt est également attribuable à une association moléculaire active entre ce catalyseur et l'oxyde actif intermédiaire : association qui a en même temps pour effet de protéger cet oxyde de l'évolution au moment de sa formation, vers une forme inactive.

Nous avons cherché d'autre part à expliquer par l'autocatalyse l'action antioxygène de certains corps oxydables seulement par les peroxydes, tels que le sulfate d'indigo et l'arsénite de soude.

Enfin nous avons étudié l'action antioxygène réciproque de deux corps autoxydables : le carène et l'aldéhyde benzoïque, action antioxygène qui paraît s'expliquer par la théorie des peroxydes antagonistes de Moureu et Dufraisse.

Dans le tableau suivant, nous avons représenté d'une façon schématique les divers mécanismes d'oxydation autocatalytique, de catalyse prooxygène et d'action antioxygène que nous avons envisagées dans le présent travail.

(B = catalyseur prooxygène; C = corps à action antioxygène ; A et A' = corps autoxydables.)

AGENT AUTOCATALYSEUR (AO)	$\frac{+ O^2}{+ A}$	$\left\{ \begin{array}{l} (AO) + O^2 \rightarrow (AO)(O^2) \\ (AO)(O^2) + 2A \rightarrow 3(AO) \end{array} \right.$	$\left. \vphantom{\frac{+ O^2}{+ A}} \right\}$	Oxydation autocatalytique
	$\frac{+ B}{+ O^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} (AO) + B \rightarrow (AO)B \\ (AO)B + O^2 \rightarrow B(AO)(O^2) \\ B(AO)(O^2) + 2B + 2A \rightarrow 3B(AO) \\ B(AO)(O^2) + 2A \rightarrow B(AO) + 2(AO) \end{array} \right.$	$\left. \vphantom{\frac{+ B}{+ O^2}} \right\}$	Catalyse positive (type abiétate de cobalt).
	$\frac{+ B}{+ O^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} B + O^2 \rightarrow B(O^2) \\ B(O^2) + 2A \rightarrow B + 2AO \end{array} \right.$	$\left. \vphantom{\frac{+ B}{+ O^2}} \right\}$	Catalyse positive (type osmium).
	$\frac{+ B}{+ O^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} (AO) + B \rightarrow (AO)B \\ (AO)B + (AO) \rightarrow 2A + B + O^2 \end{array} \right.$	$\left. \vphantom{\frac{+ B}{+ O^2}} \right\}$	Action antioxygène d'un catalyseur positif.
	$\frac{+ C}{+ O^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} (AO) + B \rightarrow (AO)B \\ (AO)B + C \rightarrow B + CAO \text{ inactif} \end{array} \right.$	$\left. \vphantom{\frac{+ C}{+ O^2}} \right\}$	Action d'un antioxygène (hydroquinone) sur une catalyse positive (abiétate de cobalt).
	$\frac{+ C}{+ O^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} (AO) + C \rightarrow CAO \text{ inactif} \end{array} \right.$	$\left. \vphantom{\frac{+ C}{+ O^2}} \right\}$	Action antioxygène (hydroquinone).
	$\frac{+ C}{+ O^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} (AO)(O^2) + 2C \rightarrow (AO) + 2CO \text{ inactif} \end{array} \right.$	$\left. \vphantom{\frac{+ C}{+ O^2}} \right\}$	Action antioxygène (sulfate d'indigo, arsénite de sodium).
	$\frac{+ A'}{+ O^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} (AO)(O^2) + (A'O)(O^2) \rightarrow A + A' + 3O^2 \end{array} \right.$	$\left. \vphantom{\frac{+ A'}{+ O^2}} \right\}$	Action antioxygène (carène + aldéhyde benzoïque).

IV. — La considération des produits d'oxydation à l'air du pinène nous a conduits à penser que ce carbure possédait un groupe méthylénique actif placé en α par rapport à la double liaison. Nous avons essayé en collaboration avec M. Dulou d'oxyder ce carbure ainsi que le nopinène, par un oxydant peu connu, l'oxyde sélénieux dont Riley avait montré récemment la propriété d'oxyder les groupes méthyliques et méthyléniques activés par des groupes électronégatifs. Nous avons ainsi obtenu avec de bons rendements, des cétones jusqu'ici peu accessibles; la verbénone et le pinocarvone ainsi que les alcools correspondants : le verbénol et le pinocarvéol.

Appliquant ce réactif SeO_2 à plusieurs composés diversement activés, nous avons obtenu :

- par oxydation du diphenylméthane, de la benzophénone;
- par oxydation du fluorène, de la fluorénone;
- par oxydation du carvomenthène, de la thymohydroquinone et de la carvotanacétone;
- par oxydation de la carvotanacétone, de la thymohydroquinone;
- par oxydation du camphre, de la camphoquinone.

Nous avons également observé qu'à une température voisine de 200 degrés les alcools qui sont de bons solvants de SeO_2 sont déshydrogénés pour donner des aldéhydes ou des cétones, suivant qu'ils sont primaires ou secondaires.

Cela nous a permis de préparer de l'aldéhyde benzoïque à partir de l'alcool benzylique, avec un très fort rendement, de la camphoquinone, à partir du bornéol et du diosphénol à partir du menthol.

Nous avons pu aussi préciser le mécanisme de l'action de l'oxyde sélénieux sur les groupes méthyléniques, et montrer qu'il se fait en deux stades : fixation d'un atome d'oxygène sur le CH_2 qui donne d'abord un alcool, puis déshydrogénation de l'alcool qui donne une cétone.

Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de l'Institut du Pin, sous la direction de M. le Doyen G. Dupont, à qui je suis heureux d'exprimer ici mes sentiments de vive admiration et de profonde gratitude

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	11
CHAPITRE PREMIER. — <i>L'autocatalyse dans l'autoxydation</i>	14
Etude de l'autoxydation de l'acide abiétique.....	15
Etude de l'autoxydation de divers composés organiques.....	22
CHAPITRE II. — <i>La catalyse prooxygène</i>	39
Recherche des catalyseurs prooxygènes.....	40
Etude cinétique de la catalyse prooxygène.....	42
I. — Catalyse par l'abiétate de cobalt	42
II. — Catalyse par l'osmium colloïdal.....	58
CHAPITRE III. — <i>L'action antioxygène</i>	61
Recherche des catalyseurs antioxygènes	64
Action antioxygène de l'hydroquinone sur l'autoxydation de l'acide abiétique	67
Action antioxygène d'un accepteur d'oxygène non autoxydable sur une autocatalyse	74
Action antioxygène mutuelle de deux corps autoxydables....	76
CHAPITRE IV. — <i>Les produits de l'autoxydation</i>	80
CHAPITRE V. — <i>Les oxydations par l'oxyde sélénieux</i>	84
Travaux de Riley, Morley et Friend.....	84
Etude de l'action de l'oxyde sélénieux sur quelques groupes méthyléniques diversement activés	87
Oxydation des alcools par l'oxyde sélénieux.....	99
Mécanisme des oxydations par l'oxyde sélénieux.....	102
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	103

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Le Parachor.

Vu :
Le Président,
G. DUPONT.

Vu :
Le Doyen,
G. DUPONT.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 12 octobre 1933.

Le Recteur de l'Académie,
A. TERRACHER.

